

XV симпозиум с международным участием

ТЕРМОДИНАМИКА И
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



3 - 7 июля 2023 г.

г. Новосибирск

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Секция по химической термодинамике и термохимии
Научного совета РАН по физической химии
Сибирское Отделение Российской Академии Наук
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Институт химии твердого тела УрО РАН
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН**

XV Симпозиум с международным участием

ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

3–7 июля 2023 года

Новосибирск-2023

УДК 541.11 + 541.123 + 541.6
ББК Г531

ISBN 978-5-90168-853-3

Термодинамика и материаловедение. Тезисы докладов XV Симпозиума с международным участием, 3–7 июля 2023 года / под ред. д.х.н. Н.В. Гельфонда, ответственный за выпуск к.х.н. Л.Н. Зеленина – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2023, 338 с.

Сборник содержит тезисы около трехсот докладов, представленных специалистами научных центров России, Азербайджана, Казахстана, Республики Беларусь, Германии, Монголии, в которых обсуждаются вопросы термодинамического исследования веществ, синтеза новых соединений и перспективных материалов, а также приборы и методы в исследовании веществ и материалов. Основная часть докладов представлена научными коллективами Сибирского и Уральского отделений Российской Академии Наук, а также учеными из Санкт-Петербурга, Москвы, Нижнего Новгорода, Самары, Казани, Уфы, Кирова, Красноярска, Воронежа, Сыктывкара. Материалы сборника предназначены для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области термодинамики и материаловедения.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ СИМПОЗИУМА

председатель – **К.А. Брылев**, ИНХ СО РАН, д.х.н., проф. РАН
заместитель председателя – **Н.В. Гельфонд**, ИНХ СО РАН, д.х.н.
ученый секретарь – **Л.Н. Зеленина**, ИНХ СО РАН, к.х.н.

Состав организационного комитета:

В.Г. Бамбуров, ИХТТ УрО РАН, чл.-к. РАН	Н.Г. Наумов, ИНХ СО РАН, д.х.н.
Т.В. Басова, ИНХ СО РАН, д.х.н., проф. РАН	А.П. Немудрый, ИХТТМ СО РАН, чл.-к. РАН
М.Р. Бисенгалиева, ИПКОН, Казахстан, д.х.н.	А.В. Окотруб, ИНХ СО РАН, д.ф.-м.н.
А.В. Блохин, БГУ, Белоруссия, д.х.н.	В.Н. Пармон, СО РАН, академик
С.П. Веревкин, ун-т Росток, Германия, проф.	А.И. Русанов, СПбГУ, академик
К.С. Гавричев, ИОНХ РАН, д.х.н.	Н.Н. Смирнова, ННГУ, д.х.н.
В.В. Гусаров, ИХС РАН, чл.-к. РАН	С.В. Станкус, ИТ СО РАН, д.ф.-м.н.
Т.А. Денисова, ИХТТ УрО РАН, д.х.н.	В.Л. Столярова, СПбГУ, академик
И.А. Зверева, СПбГУ, д.х.н.	А.М. Тойкка, СПбГУ, д.х.н.
В.К. Иванов, ИОНХ РАН, чл.-к. РАН	И.А. Успенская, МГУ, д.х.н.
В.Л. Кожевников, ИХТТ УрО РАН, академик	В.П. Федин, ИНХ СО РАН, чл.-к. РАН
М.В. Кузнецов, ИХТТ, УрО РАН, д.х.н.	Ю.В. Шубин, ИНХ СО РАН, д.х.н.
А.В. Маркин, ННГУ, д.х.н.	А.К. Щёкин, СПбГУ, чл.-к. РАН
Н.И. Мацкевич, ИНХ СО РАН, д.х.н.	А.Б. Ярославцев, ИОНХ РАН, академик

ПРОГРАММНЫЙ И ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ СИМПОЗИУМА

сопредседатель – **Н.В. Гельфонд**, ИНХ СО РАН
сопредседатель – **Е.В. Поляков**, ИХТТ УрО РАН
сопредседатель – **О.В. Альмяшева**, ИХС РАН
ученый секретарь – **К.В. Жерикова**, ИНХ СО РАН

Состав программного и локального комитета:

В.В. Баковец, ИНХ СО РАН	Л.М. Левченко, ИНХ СО РАН
П.П. Безверхий, ИНХ СО РАН	А.М. Макаренко, ИНХ СО РАН
М.А. Беспятов, ИНХ СО РАН	Т.П. Масленникова, ИХС РАН
М.А. Варфоломеев, КФУ	А.Е. Мусихин, ИНХ СО РАН
Е.С. Викулова, ИНХ СО РАН	А.А. Назарова, ИНХ СО РАН
Е.Н. Ермакова, ИНХ СО РАН	А.Н. Семерикова, ИНХ СО РАН
С.В. Зубова, ООО «Научный сервис»	С.В. Сысоев, ИНХ СО РАН
Т.Е. Кокина, ИНХ СО РАН	Е.А. Тугова, ИХС РАН
М.Л. Косинова, ИНХ СО РАН	И.С. Черняйкин, ИНХ СО РАН
М. Кузин, ИНХ СО РАН	В.А. Шестаков, ИНХ СО РАН

**ТЕЗИСЫ
ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ**

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТИТАНАТОВ РЗЭ $Ln_2Ti_2O_7$ В РЯДУ $Ln = Tb-Lu$

¹Бисенгалиева М.Р., ¹Гоголь Д.Б., ²Козловский А.Л., ³Беспятов М.А.,

¹Таймасова Ш.Т., ¹Садырбеков Д.Т.

¹ИПКОН, ул. Инподромная, 5, Караганда, 100019

²ИЯФ МЭ РК, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 050032

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

e-mail: 160655@mail.ru

Структура и свойства титанатов редкоземельных элементов более полувека привлекают внимание исследователей во всем мире [1]. Вследствие электронного строения входящих в их состав лантаноидов, титанаты проявляют ряд физических эффектов, особенно в области низких температур (магнитное упорядочение, состояние спинового льда и спинового стекла, вклад Шоттки и т.д.) [2].

В настоящей работе методом низкотемпературной адиабатической калориметрии измерена теплоемкость и определены основные термодинамические функции титанатов лантаноидов с общей формулой $Ln_2Ti_2O_7$, где $Ln = Tb-Lu$. Соединения для исследований были получены методом твердофазного синтеза в инертной атмосфере при температурах до 1400°C. Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов показывают, что побочные фазы в структуре соединений отсутствуют выше 1300°C.

Теплоемкость титанатов измерена от температуры жидкого гелия до 320 К на низкотемпературном адиабатическом калориметре [3]. Для всех образцов, за исключением $Lu_2Ti_2O_7$, при температурах ниже 10 К обнаружены аномальные отклонения от обычного хода кривой теплоемкости, совпадающие с полученными ранее данными ряда исследователей. Экспериментальные значения теплоемкости обработаны путем сглаживания полиномами третьей степени. Термодинамические функции образцов рассчитаны на основе сглаженных значений теплоемкости для диапазона 5-320 К. Для обнаруженных аномалий после выделения решеточной составляющей оценен вклад в теплоемкость.

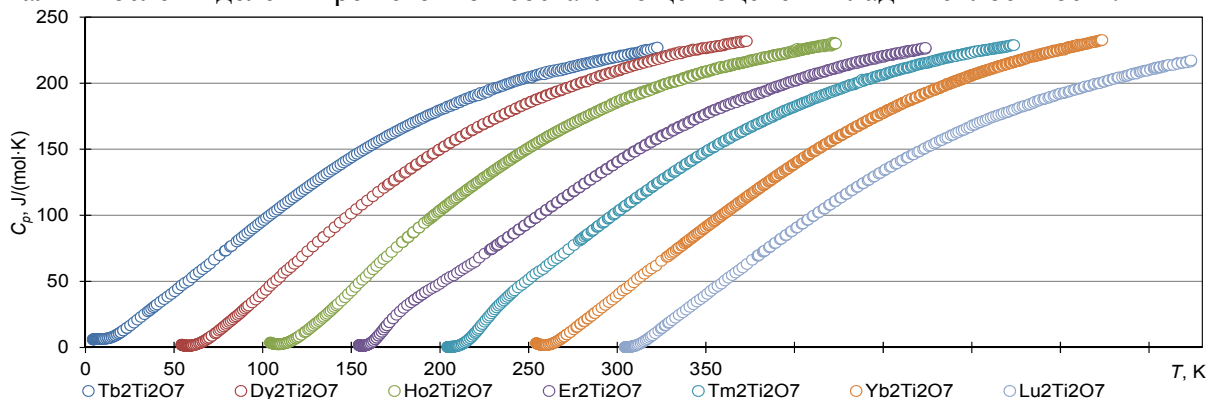


Рис. 1. Экспериментальные значения теплоемкости титанатов РЗЭ (смещение 50 К)

$C_{p(298)}$, Дж/моль·К	$Tb_2Ti_2O_7$	$Dy_2Ti_2O_7$	$Ho_2Ti_2O_7$	$Er_2Ti_2O_7$	$Tm_2Ti_2O_7$	$Yb_2Ti_2O_7$	$Lu_2Ti_2O_7$
	219,3±1,3	226,3±1,4	223,7±1,8	219,7±1,7	222,7±1,5	224,8±1,2	209,5±1,0

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP09259070).

[1] Blöte H.W.J., Wielinga R.F., Huiskamp W.J. //Physica. 1969. Vol. 43. P. 549–568.

[2] Greedan J.E. //J. Alloys Compd. 2006. Vol. 408–412. P. 444–455.

[3] Bissengaliyeva M.R. et al. //J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 2. P. 195–204.

**THERMOCHEMISTRY OF ADVANCED MATERIAL:
LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS, IONIC LIQUIDS,
AND DEEP EUTECTIC SOLVENTS**

^{1,2}Verevkin S.P.

¹*Competence Centre CALOR, Department Life, Light & Matter of Faculty of Interdisciplinary Research at University of Rostock, Rostock, 18059, Germany*

²*Chemical Department, Samara State Technical University, Samara, 443100, Russia*
e-mail: sergey.verevkin@uni-rostock.de

Science and engineering require accurate thermodynamic property information. As a rule, modern databases only collect available data from the literature. What about a quality of these data? Are they consistent and reliable? Structure-Property relations are very helpful in this context to get insight in to the consistency of the available numbers. Short overview of numerous thermochemical techniques maintained at the University of Rostock and Samara State Technical University will be given.

It will be shown at three examples on modern advanced materials that the structure property relationships are important for their applications.

As advanced materials are considered: *liquid organic hydrogen carriers (LOHC)*, *ionic liquids (ILs)*, and *deep-eutectic solvents (DES)*.

LOHC: organic hydrides (aromatics and heteroaromatics) are considered as an auspicious alternative to conventional technologies. Storage and release of the hydrogen are achieved by hydrogenation and dehydrogenation of the organic compounds, and these reactions are done in the presence of a catalyst.

ILs: are salts, which are liquid at ambient temperatures. Due to negligible vapor pressure in application range, they are considered as candidates for replacements of volatile solvents and heat-transfer liquids used in industry.

DES: are systems formed from a eutectic mixture of Lewis or Brønsted acids and bases, which can contain a variety of anionic and/or cationic species. They are classified as types of ionic solvents with special properties similar to ILs, but significantly cheaper.

Combination of the experimental and the high-level first-principles methods seems to be the best way for critical evaluation of thermodynamic data for advanced materials.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. AAAA-A12-1111100072-9) as a part of the state task of the Samara State Technical University (creation of new youth laboratories).

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ

Гавричев К.С.

ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

e-mail: gavrich@igic.ras.ru

Соединения РЗЭ активно используются при создании перспективных материалов самого различного назначения – оптических, магнитных, люминесцентных, каталитических, термобарьерных, материалов для захоронения радиоактивных отходов и т.д. Создание новых материалов невозможно без оценки физико-химических свойств и оценки стабильности в широком температурном интервале, в том числе вне границ эксплуатации материала.

Редкоземельные элементы характеризуются сходством химических свойств, однако их физические свойства в значительной мере зависят от структуры электронных уровней. Кристаллическая структура соединений РЗЭ определяется эффектом «лантаноидного сжатия», который заключается в уменьшении радиуса иона при увеличении числа электронов на f -уровне.

Изменения в физических свойствах и структуре соединений вызывает соответствующие изменения в термодинамических свойствах – энтальпии и энергии Гиббса образования, а также температурных зависимостях теплоемкости и связанных с ней термодинамических функций.

Магнитные превращения в соединениях лантаноидов происходят в области самых низких температур и связаны с переходом в иное упорядоченное (например, из антиферро- в парамагнитное) или неупорядоченное спиновое состояние (спиновое стекло, спиновый лед) с различной величиной энтропии превращения.

Аномалии Шоттки, связанные с термическим заселением электронных уровней, вызванные расщеплением штарковских уровней под действием поля кристалла, существуют во всей температурной области существования соединений недиамагнитных лантаноидов. Их параметры (энтропия, изменение энтальпии) зависят от структуры этих уровней и степени окисления иона лантаноида.

Структурные превращения у соединений лантаноидов могут происходить как вследствие изменения температуры и давления, так и вследствие несоответствия кристаллической структуры структуре электрического поля (эффект Яна -Теллера).

Энтальпии образования соединений изоструктурных лантаноидов могут быть, как правило, описаны в виде зависимостей от ионных радиусов или связанных с ними величин. Величины энтальпий образования, рассчитанные с помощью различных моделей и подходов, нуждаются в экспериментальной верификации.

Особенности и закономерности термодинамических свойств соединений лантаноидов будут показаны с использованием литературных данных и результатов систематических исследований теплоемкости и энтальпии образования нескольких рядов соединений лантаноидов, выполненных в ИОНХ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-13-00051).

РОЛЬ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ И СВОЙСТВАХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гусаров В.В.

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

e-mail: gusarov@mail.ioffe.ru

Некоторым вопросам роли неавтономного состояния вещества в фазообразовании и формировании строения и свойств наноматериалов была посвящена работа [1]. В настоящей работе рассмотрено развитие физико-химических представлений о состоянии вещества в межфазных и межзёренных образованиях, как об особом состоянии вещества, находящегося в пространственно ограниченных - неавтономных, фазах. Показано, что влияние неавтономных фаз на поведение материалов может быть существенным не только для наноразмерных объектов, хотя для последних оно выражено в максимальной степени. Большое значение для прогноза свойств поликристаллических материалов имеют такие особенности поведения неавтономных фаз, как отличие их температуры плавления, коэффициентов диффузии и состава от соответствующих параметров кристаллических - объёмных (автономных), фаз. Другой важной характеристикой неавтономных фаз является зависимость их толщины от температуры. Это позволяет варьировать объёмную долю вещества в неавтономном состоянии в дисперсных системах изменением температуры.

В работе рассмотрены выведенные на основе структурно-термодинамического подхода выражения для перечисленных характеристик неавтономных фаз и приводится их сравнение с известными эмпирическими зависимостями и экспериментальными данными об особенностях поведения дисперсных, в частности поликристаллических, систем. На примере ряда оксидных поликристаллических систем показана роль характеристик неавтономных фаз в разделении состояний твёрдофазных систем на высокотемпературные и низкотемпературные, в определении особенностей механизмов и кинетики твёрдофазных химических реакций, процессов спекания и неупругого деформирования поликристаллических материалов в зависимости от температуры.

В работе демонстрируется, что впервые предложенное и использованное в [2, 3] понятие "неавтономная фаза" ("non-autonomous phase") может быть расширено на рассмотрение более широкого круга объектов. Подобное расширение удобно для описания поведения вещества в условиях таких пространственных ограничений, которые сказываются существенным образом на их структуру и свойства [4]. Состояние вещества в этом случае так же является неавтономным состоянием - зависящим от формы и размеров пространственных ограничений. В работе рассмотрены примеры таких состояний.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-13-00260).

- [1] Гусаров В.В., Альмяшева О.В. Роль неавтономного состояния вещества в формировании структуры и свойств наноматериалов. Глава 13. С. 384-409. В кн: Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / Коллектив авторов. Отв. редактор А.Б. Ярославцев. М.: Научный мир, 2014. 456 с.
- [2] Defay R. Etude Thermodynamique de la Tension Superficielle. Paris, Gauthier-Villars and Cie. 1934. 372 p.
- [3] Defay R., Prigogine I. Tension superficielle et adsorption. Liege, Ed. Desoer. 1951. 295 p.
- [4] Almjasheva O.V., Popkov V.I., Proskurina O.V., Gusarov V.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2022. 13(2). P. 164-180.

ПРИМЕНЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Жижин К.Ю., Турышев Е.С., Копытин А.В., Кузнецов Н.Т.
ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991
e-mail: kyuzhizhin@igic.ras.ru

В последнее время активно развивается химия кластерных соединений бора, достижения в этой области дают возможность создавать супрамолекулярные неорганические системы, которые обладают неожиданными свойствами, прежде всего, связанными с биологической активностью и медицинским применением. Развитие методов синтеза и развивающаяся фундаментальная основа позволяют находить всё большее применение кластерным анионам бора.

Благодаря глубокому изучению химии кластерных анионов бора и усовершенствованию способов направленной модификации удалось синтезировать соединения, которые стали востребованы в электрохимии, как активные компоненты потенциометрических мембран [1]. Свойства борных анионов, таких как высокая стабильность, постоянный отрицательный заряд борного остова, предрасположенность к реакциям замещения

позволили внедрить ионные ассоциаты на основе борных анионов в матрицу полимерных мембран.

Полученные мембраны из-за особенностей активного компонента обладают уникальной специфичностью по отношению к биологически активным органическим веществам [2]. На сегодняшний момент благодаря новым мембранам возможно селективно определять множество веществ: лидокаин, прокаин, артикаин, аденин, гуанин, адреналин, тетрациклин и этот ряд постоянно пополняется.

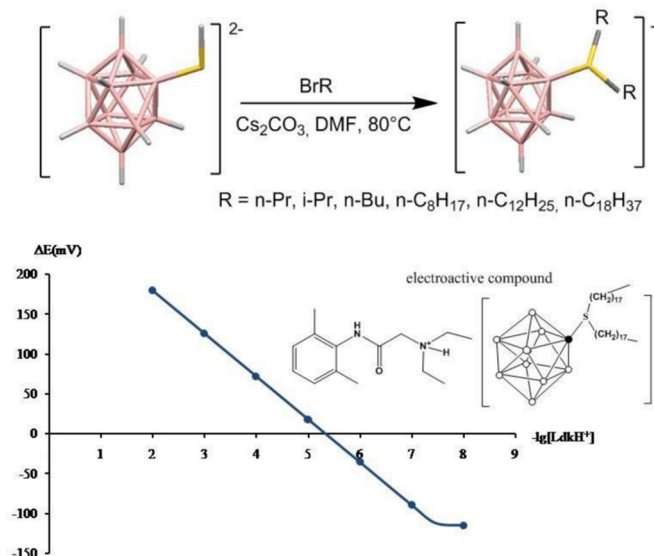


Рис. 1. Схема получения активного компонента (вверху) и потенциометрическая функция при определении лидокаина (внизу).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] Kubasov, A.S., Turishev, E.S., Kopytin, A.V., Shpigun, L.K., Zhizhin, K.Y., Kuznetsov, N.T. Sulfonium closo-hydridodecaborate anions as active components of a potentiometric membrane sensor for lidocaine hydrochloride // *Inorganica Chimica Acta*. 2021. Vol. 514. P. 119992. doi: 10.1016/j.ica.2020.119992.

[2] Turyshev, E.S., Kopytin, A.V., Zhizhin, K.Y., Kubasov, A.S., Shpigun, L.K., Kuznetsov, N.T. Potentiometric quantitation of general local anesthetics with a new highly sensitive membrane sensor // *Talanta*. 2022. Vol. 241. P. 123239. doi: 10.1016/j.talanta.2022.123239.

НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Зверева И.А., Родионов И.А., Силуков О.И., Курносенко С.А.
 Санкт-Петербургский государственный университет
 Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034
 e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

Фотокаталитическое получение водорода из возобновляемых ресурсов, таких как вода или биомасса, рассматривается как многообещающий способ решения проблем истощения традиционных топливных ресурсов и загрязнения окружающей среды, вызванного их использованием. Среди множества материалов, предложенных в качестве фотокатализаторов для получения водорода под воздействием УФ и видимого света, слоистые оксиды представляют собой уникальный класс фотокатализаторов, которые обладают способностью интеркалировать молекулы воды или органических соединений в межслоевое пространство [1]. Вследствие этого, межслоевое пространство слоистых оксидов рассматривается как отдельная реакционная зона, которая отвечает за их высокую фотокаталитическую активность. Несмотря на то, что многие слоистые оксиды уже продемонстрировали хорошую эффективность в качестве фотокатализаторов, процесс их взаимодействия с водой и водными растворами до конца не изучен.

Впервые получены органо-неорганические соединения на основе слоистых титанатов и ниобатов с аминами, спиртами, аминокспиртами (более 70 гибридов), которые проявляют высокую фотокаталитическую активность для процессов получения водорода из водно-органических растворов, включая продукты переработки биомассы (глюкозу, ксилозу, биоспирты). Для всех соединений установлены структура, состав, термическая устойчивость, стабильность в различных средах и условиях, влияние концентрации раствора, концентрации катализатора, степени платинирования, интенсивности света и pH на фотокаталитическую активность [2, 3].

Среди исследованных соединений получены фотокатализаторы с высокой фотокаталитической активностью, не уступающей эффективности наилучших известных аналогов и превосходящих их по широте используемых водно-органических субстратов.

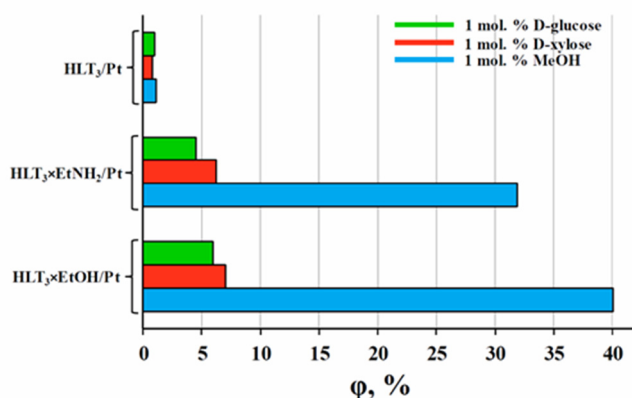


Рис. 1. Квантовая эффективность (ϕ) выделения водорода из растворов метанола, глюкозы и ксилозы с использованием титаната $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$ и его гибридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00184).

[1] Родионов И.А., Зверева И.А. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 3. С. 248–279.

[2] Voytovich V.V., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Minich I.A., Zvereva I.A. // Front. Chem. 2020. 8. 300.

[3] Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov, O.I., Rodionov, I.A., Zvereva, I.A. // Nanomaterials. 2022. V. 12. 2717.

ТЕРМОДИНАМИКА БИСТАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ

Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Ткачук А.И., Сологубов С.С.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603022

e-mail: markin@calorimetry-center.ru

Основой для создания молекулярных устройств являются системы, обладающие бистабильностью – способностью молекул существовать в двух разных электронных состояниях под влиянием внешних воздействий (температура, свет, давление, магнитное поле). Наиболее перспективными примерами переходов в бистабильных системах являются спин-кроссовер (индуцированное внешним воздействием изменение спиновой мультиплетности металла) и редокс-изомерия (явление внутримолекулярного переноса электрона лиганд–металл в комплексах металлов, для которых существуют два устойчивых валентных состояния), впервые обнаруженные в начале 1990-х гг. в кристаллах *o*-семихиноновых комплексов кобальта. Было показано, что при внешнем воздействии вызывается смещение равновесия взаимопревращения изомеров, различающихся по структуре, валентному и спиновому состояниям металла и лигандов. Выявленное редокс-изомерное превращение сопровождается фазовым переходом [1, 2]. Таким образом, изменение электронной структуры молекул приводит к изменениям их физических свойств (магнитной восприимчивости, спектров поглощения и т.д.). Уникальные физико-химические свойства комплексов, связанные с существованием различных валентных таутомерных форм, в настоящее время определяют прогресс в области создания перспективных материалов для микроэлектроники.

Методом прецизионной низкотемпературной адиабатической калориметрии определены термодинамические свойства бистабильных комплексов переходных металлов в области 6–350 К. В частности, экспериментально определены температурные зависимости теплоемкости соединений для их различных физических состояний. Выявлен обратимый внутримолекулярный перенос электрона металл–лиганд; определены его термодинамические характеристики (температурный интервал, температура перехода, энтальпия перехода, энтропия перехода); проанализированы значения величин в зависимости от структуры и состава комплексов. Особое внимание уделено изучению природы фазовых переходов, сопровождающих внутримолекулярный перенос электрона, методами ЭПР-спектроскопии и магнетохимии. Определен комплекс стандартных термодинамических функций изученных соединений для области от 0 до 350 К. Проведена обработка низкотемпературной теплоемкости ($T < 50$ К) с использованием мультифрактальной модели; сделаны заключения о топологии структуры комплексов. Совместное обсуждение термодинамических данных, ЭПР-спектров, магнитных свойств и данных рентгеноструктурного анализа позволили установить практически важные зависимости типа «термодинамическое свойство – состав», которые впоследствии будут использоваться для прогнозирования физико-химических свойств новых бистабильных комплексов переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

[1] Lebedev B.V., Smirnova N.N., Abakumov G.A. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2002. V. 34. P. 2093–2103.

[2] Markin A.V., Smirnova N.N., Fomin V.M. // J. Chem. Thermodyn. 2020. V. 142. 105971.

РОСТ И ТЕРМОДИНАМИКА МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

¹Мацкевич Н.И., ¹Шлегель В.Н., ²Станкус С.В.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Монокристаллы на основе молибдатов и вольфраматов щелочных металлов являются перспективными материалами для оптоэлектроники, фотоники, физики высоких энергий, для изготовления различных сенсоров и др. В частности, они хорошо зарекомендовали себя в качестве болометров для поиска редких событий, таких как двойной безнейтринный бета-распад и упругое когерентное рассеяние нейтрино на ядрах [1]. И если поиски двойного безнейтринного бета-распада уже нашли свои международные кооперации, включая РФ, то исследования упругого когерентного рассеяния нейтрино на ядрах только начинается.

В настоящей работе низкоградиентным методом Чохральского выращена серия монокристаллов молибдатов и вольфраматов щелочных металлов, таких как $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x = 0-1$), CsLiMoO_4 , $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ и др. Монокристаллы имеют высокое качество и высокую радиационную чистоту (рис. 1). Высокое качество монокристаллов достигается за счет: (i) низких градиентов температуры в зоне роста кристаллов (менее 1 К/см); (ii) возможности изменения температурного профиля трехзонной печи в процессе роста; (iii) низких скоростей охлаждения в условиях небольших перепадов температуры в кристалле; (iv) низких скоростей роста 0.5-1 мм/ч; (v) глубокой очистки прекурсоров (Li_2CO_3 , MoO_3 , WO_3).

Монокристаллы были охарактеризованы методами рентгенофазового, рентгеноструктурного и химического анализов. Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000, Bruker D8 ADVANCE (излучение $\text{CuK}\alpha$).



Рис. 1. Монокристалл Li_2WO_4 .

Рентгеноструктурный анализ был выполнен на дифрактометре Bruker D8 Venture (излучение $\text{MoK}\alpha$). Определены пространственные группы и параметры решеток монокристаллов. Выполнено экспериментальное систематическое исследование термодинамических свойств вышеуказанных монокристаллов методами калориметрии растворения, высокотемпературной реакционной калориметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Получена сводка базовых термодинамических характеристик (стандартные энтальпии образования, энтальпии решеток, теплоемкость). Обнаружены корреляции термодинамических свойств и структурных параметров, а также корреляции «термодинамика-функциональные характеристики».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-19-00095-П).

[1] Matskevich N.I., Shlegel V.N., Stankus S.V. et. al //Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 12130–12136.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

^{1,2}Столярова В.Л.

¹СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034

²ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

В настоящее время неоднократно проиллюстрированы преимущества и достоинства метода высокотемпературной масс-спектрометрии для определения термодинамических свойств и изучения процессов испарения оксидных систем. Уникальная совокупность результатов, найденных этим методом до температур 3000 К в оксидных системах, остро востребована в микроэлектронике, при получении пленок и покрытий, при оптимизации физико-химических процессов в атомной энергетике, а также при переработке отходов и в металлургии.

Рассмотрены основные закономерности изменения термодинамических свойств и протекания процессов испарения в бинарных и многокомпонентных системах на основе оксидов кремния, бора, германия, циркония и гафния – основы стекол, керамики, покрытий и стеклокристаллических материалов [1-8].

Проиллюстрированы потенциальные возможности полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов для расчета и прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о соответствующих бинарных системах при высоких температурах с привлечением экспериментальных данных, определенных методом высокотемпературной масс-спектрометрии [1-8].

Принимая во внимание экспериментальные ограничения метода, обсуждаются перспективы и результаты развития рассматриваемого подхода для дальнейшего изучения высокотемпературных процессов, протекающих при взаимодействии оксидных систем с карбидными и галогенидными системами, а также представляющих значительный интерес как для разработки новых технологий, так и для синтеза новых материалов с заданными свойствами.

[1] Stolyarova V.L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials // *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1993. V. 7. N 11. P. 1022-1033.

[2] Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems, Wiley, Chichester. 1994. 434 p.

[3] Stolyarova V.L. Vaporization Processes and Thermodynamic Properties of Oxide Systems Studied by High Temperature Mass Spectrometry // *ECS Transactions*. 2013. V. 46. P. 55-68.

[4] Stolyarova V.L. High Temperature Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties and Vaporization Processes of Oxide Systems: Experiment and Modeling // *The Open Thermodynamics J*. 2013. V. 7. P. 57-70.

[5] Stolyarova V.L. Vaporization and Thermodynamics of Glass-Forming Oxide Melts: Mass Spectrometric study and modeling // *J. Materials Science and Chemical Engineering*. 2015. V. 3. № 7. P. 81-86.

[6] Stolyarova V.L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials // *Russ. Chem. Rev.* 2016. V. 85. P. 60-80.

[7] Stolyarova V.L. Vaporization and thermodynamics of glasses and glass-forming melts in ternary oxide systems // *Applied Solid State Chem*. 2017. V. 1. P. 26-30.

[8] Stolyarova V.L. Review KEMS 2012 till 2017 // *Calphad*. 2019. V. 64. P. 258-266.

**ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ К ТЕРМОДИНАМИКЕ
КРИСТАЛЛОВ: ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА**¹Устинов Е.А., ²Горбунов В.А., ²Акименко С.С.¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 193231²ОГТУ, просп. Мира, 11, Омск, 644050

e-mail: eustinov@mail.ioffe.ru

Термодинамические характеристики кристаллических систем наряду с параметрами состояния являются необходимой информацией для определения фазовых, ориентационных, полиморфных переходов и условий их стабильности. Центральной термодинамической функцией является химический потенциал. Однако его определение при моделировании жестких кристаллов, образованных крупными, например, органическими молекулами, является трудной проблемой, осознанию которой до недавнего времени препятствовало отсутствие его физического образа. Нами предложена интерпретация химического потенциала как величины, связанной с молекулярным потоком с единицы объема или поверхности из системы в термостат или другую часть системы. В равновесной системе этот поток уравнивается обратным потоком. Полный поток состоит из первичного потока и вторичного (отраженного), который на несколько порядков больше первичного, хотя он им и обусловлен. Именно это обстоятельство является причиной невозможности определения химического потенциала с приемлемой точностью. Чтобы обойти эту проблему мы разработали метод моделирования двухфазной системы газ – кристалл методом кинетического Монте-Карло (кМК) в каноническом ансамбле. При этом на газовую фазу и частично межфазную границу накладываются два внешних поля. Первое поле изменяет потенциал отдельных молекул, а второе, которое мы назвали демпфирующим (damping), уменьшает парные потенциалы взаимодействия молекул с возможностью их полного отключения. В результате создается идеальная газовая фаза любой заданной концентрации, равновесная с кристаллом. Химический потенциал кристалла и газовой фазы одинаков и легко определяется. Мы назвали этот метод Field(s)-supported MultiPhase kinetic Monte Carlo (FsMP/kMC).

Метод проиллюстрирован на примере молекулярных слоев тримезиновой кислоты на гладкой поверхности подложки (металла или графита). Определены химические потенциалы, свободная энергия и энтропия нескольких полиморфных структур (chicken-wire, flower, super-flower) и взаимные фазовые переходы, происходящие при изменении температуры или давления. Показано, что с ростом температуры плотная фаза с гексагональной упаковкой (super-flower) переходит в менее плотную сотовую структуру (chicken-wire) при 450°C, а при дальнейшем повышении до 850°C – в газовую, минуя жидкую фазу. Все полученные результаты с очень высокой точностью удовлетворяют уравнению Гиббса-Дюгема, что подтверждает их термодинамическую согласованность.

Разработанный метод FsMP/kMC может использоваться в качестве универсального инструмента для термодинамического анализа кристаллов, образованных “тяжелыми” молекулами любой сложности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00017.).

[1] Ustinov E.A., Gorbunov V.A., Akimenko S.S. //Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. 24. 26111.

[2] Ustinov E.A., Gorbunov V.A., Akimenko S.S. //J. Phys. Chem. C. 2021. 125. 27853.

[3] Ustinov E.A., Gorbunov V.A., Akimenko S.S. //J. Phys. Chem. C. 2020. 124. 22447.

**ТЕРМОДИНАМИКА МАЛЫХ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ И КАПЕЛЕК
С ТВЁРДЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ**

Щёкин А.К.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9,
Санкт-Петербург, 199034
e-mail: akshch@list.ru*

Формирование частиц новой фазы на нерастворимых микро- и наноразмерных твердых включениях – широко распространенное фундаментальное явление, которое может быть как желательным, так и нежелательным для практики. В описании этого явления важную роль играет термодинамика поверхностных явлений. Именно термодинамика определяет условия равновесия при контакте двух или трёх фаз и ключевую характеристику кинетики фазового превращения – минимальную работу образования частицы новой фазы как функцию числа молекул новой фазы, температуры и пересыщения исходной метастабильной фазы. Нетривиальность термодинамики поверхностных явлений при описании образования малых газовых пузырьков и капелек вокруг твёрдых включений связана с сильной неоднородностью внутри таких частиц новой фазы из-за перекрытия поверхностных слоев на разных сторонах газовой или жидкой прослойки [1]. Учёт этой неоднородности в феноменологической термодинамике может быть проведён на основе введения поверхностных натяжений между фазами и раскливающего давления в прослойке [2,3], а в статистической термодинамике – на основе минимизации большого термодинамического потенциала как функционала неоднородной плотности числа молекул в жидкой или газовой прослойке [4-7]. В данном сообщении будет представлен обзор теоретических результатов по исследованиям термодинамических и структурных характеристик свободных капелек и пузырьков вокруг микро- и наноразмерных твердых сферических частиц как в рамках феноменологического термодинамического подхода, так и с использованием различных вариантов метода функционала молекулярной плотности, от градиентного до интегрального [4-6], включая учёт твёрдосферных корреляций в рамках теории фундаментальной меры [7]. В частности, в случае капельки в недосыщенном или пересыщенном паре будут проанализированы условия на лиофильность центральной твердой частицы, при которых образуется равномерная по толщине жидкая плёнка, в том числе, при наличии электрического заряда. В случае формирования парового пузырька в растянутой жидкости (при пониженном давлении относительно равновесия жидкость – пар) будут рассмотрены условия на лиофобность твёрдой частицы в центре пузырька.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда №22-13-00151, <https://rscf.ru/project/22-13-00151/>.

- [1] Щёкин А.К.// Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 2. С. 295–311.
- [2] Kuni F.M., Shchekin A.K., Rusanov A.I., Widom B.//Adv. Colloid Interface Sci. 1996. V. 65. P. 71–124.
- [3] Куни Ф.М., Щёкин А.К., Гринин А.П.// УФН. 2001. V. 171. P. 345–385.
- [4] Щёкин А.К., Лебедева Т.С., Татьяненко Д.В.// Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 520–533.
- [5] Shchekin A.K., Gosteva L.A., Lebedeva T.S.// Physica A. 2020. V. 560. n.125105.
- [6] Гостева Л.А., Щёкин А.К.// Коллоид. журн. 2021. Т. 83. №5. С.524-531.
- [7] Щёкин А.К., Гостева Л.А.// Доклады РАН. Химия, науки о материалах. 2023. Т. 509. С. 95–101.

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

^{1,2}Ярославцев А.Б.

¹ИОНХ РАН, Ленинский пр, д.31, Москва, 119071

²АО ТВЭЛ, Каширское шоссе, 49, Москва, 115409

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Среди основных составляющих принятой в России в 2020 году программы развития водородной энергетики можно выделить получение водорода и электрохимические технологии (топливные элементы, электролизеры), включая разработку технологий, комплектующих и материалов. При этом в соответствии с основными мировыми тенденциями в ней доминируют устройства на основе протонообменных мембран. Для поддержания высокой производительности и стабильной работы в них используются в основном перфторированные мембраны типа Nafion или их аналоги. В связи с этим предпринимаются усилия для организации производства таких мембран в России. На настоящее время разработаны методики синтеза прекурсоров и полимеров на их основе, пригодных для формирования пленок с хорошими транспортными свойствами.

Стоит отдельно отметить работы по улучшению качества коммерческих мембран за счет их модификации органическими или неорганическими присадками. Обычно целью таких работ является получение мембран с повышенной проводимостью или селективностью транспортных процессов, что позволяет повысить мощность топливных элементов [1]. Вместе с тем, не менее важной становится и проблема повышения стабильности топливных элементов и электролизеров, за счет повышения ресурса работы используемых в них мембран, например, путем внедрения в них оксидных присадок, способных нейтрализовать образующиеся на промежуточной стадии радикалы [2].

Высокая стоимость и желание улучшить транспортные свойства стимулируют работы, связанные с синтезом альтернативных типов мембран, в частности привитых. Наибольшее внимание привлекает прививка на пленки полиэтилена или другие углеводородные полимеры активированные γ - радиацией [3]. Для получения более стабильных мембран используют полностью или частично фторированные полимеры. Большая кислотность позволяет получить мембраны с проводимостью и селективностью лучше, чем у мембран Nafion. Можно отметить и стабильность таких мембран при ускоренных ресурсных испытаниях в топливных элементах [4]. Хороших параметров удается достичь при заполнении пор трековых мембран полистиролом с последующим его сульфированием [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-43-00138).

- [1] Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A., Golubenko D.V. // Pure and Applied Chemistry, 2020, V.92, P.1147–1157.
- [2] Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E.V., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. // Polymers 2021, V.13, 2513.
- [3] Nasef M.M. // Chem.Rev. 2014. V.114, P.12278–12329.
- [4] Golubenko D.V., Korchagin O.V., Voropaeva D.Y., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B., Polymers, 2022. V.14, 3833.
- [5] Golubenko D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V., Stenina I.A., Kosarev S.A., Yaroslavtsev A.B. // Membr. Membr. Technol. 2022. V.4, P. 398–403.

СЕКЦИЯ I

Термодинамические исследования перспективных соединений и гетерогенных систем

ЭНЕРГИЯ ГИББСА – ЭТО ЭНЕРГИЯ ИЛИ НЕТ?

Бажин Н.М.

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

e-mail: bazhin8999@kinetics.nsc.ru

Обычно принято, что энергия Гиббса (G) является энергией, и что обратимая работа системы при постоянстве температуры и давления выполняется за ее счет. Согласно ИЮПАК

$$G = H - TS$$

Ранее энергия Гиббса называлась свободной энергией или свободной энтальпией. Но если энергия Гиббса является истинной энергией, то ее величина должна сохраняться при любых изменениях. Для проверки этого утверждения рассмотрим поведение энергии Гиббса при свободном необратимом расширении идеального газа в вакуум. В этом случае температура газа и его внутренняя энергия не меняются. Термодинамические параметры внешнего окружения также не меняются, т.к. работа над окружением не производится. Однако энергия Гиббса газа изменяется на величину

$$\Delta G = RT \ln(p_{\text{кон}} / p_{\text{нач}}) < 0, \text{ где } p_{\text{нач}} - \text{начальное давление, } p_{\text{кон}} - \text{конечное давление.}$$

Энергия Гиббса ни в какую другую энергию не превращается. Следовательно, энергия Гиббса не сохраняется и поэтому энергией не является. Энергия Гиббса только отслеживает состояние системы подобно теплоемкости.

Теперь рассмотрим вопрос о выполнении обратимой работы за счет энергии Гиббса на примере обратимого расширения идеального газа. С этой целью на первом этапе снижаем давление на поршень на очень малую величину без изменения энергии Гиббса. Газ выходит из равновесия из-за изменения давления: давление газа внутри цилиндра превышает давление снаружи. Объем газа незначительно увеличивается, газ совершает работу и незначительно охлаждается. В дальнейшем температура газа восстанавливается за счет теплопередачи от окружения. Для выполнения полной работы процедура многократно повторяется. Работа выполняется на пути системы к равновесию. Ситуация в конце процесса: температура газа не изменилась, произведена работа $w = RT \ln(p_{\text{кон}} / p_{\text{нач}}) = \Delta G$, а энтальпия окружения уменьшилась на эту же величину. Таким образом, работа равна изменению энергии Гиббса, но выполняется она за счет энтальпии (теплоты) окружения. Таким образом, работа не выполняется за счет энергии Гиббса.

Аналогичное рассмотрение работы химических, осмотических и гальванических систем показывает, что работа в них выполняется за счет теплоты окружения.

Например, в химических системах обратимая работа выполняется на стадии обратимого транспорта исходных веществ в реактор аналогично обратимому расширению идеального газа. В этом случае работа выполняется за счет тепла окружения. Далее реагенты вводятся в реактор, в котором вещества находятся в химическом равновесии. В этом случае происходит химическая реакция, но работа не производится, а химическая энергия в виде тепла поступает в окружение. На последнем этапе продукты выводятся из реактора, и при их обратимом транспорте совершается работа.

Выводы:

1. Энергия Гиббса не является энергией.
2. Энергия химических реакций не используется для производства работы: она выделяется в виде теплоты и поступает в окружение.
3. Работа производится за счет теплоты окружения.
4. Энергию Гиббса лучше называть функцией Гиббса.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА

¹Беспятов М.А., ²Шевелев Д.С., ¹Гельфонд Н.В.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГТУ, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073

e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Трис-гексафторацетилацетонат хрома ($\text{Cr}(\text{hfac})_3$) является перспективным прекурсором для изготовления тонких плёнок оксида хрома (Cr_2O_3) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) [1]. Для создания и усовершенствования технологических процессов необходимо знание таких основных характеристик материалов как теплоемкость, энтропия, энтальпия, энергия Гиббса, и др., а также зависимостей этих свойств от температуры. В настоящей работе впервые были проведены исследования низкотемпературных термодинамических свойств $\text{Cr}(\text{hfac})_3$.

Образец для исследований был изготовлен компанией Alfa Aesar. Заявленная производителем чистота образца составляла не менее 99 %. Перед исследованиями он был дополнительно очищен с помощью пересублимации в вакууме и охарактеризован методами рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-7000), ИК-спектроскопии (Scimitar FTS2000), химического анализа на состав C, H (vario MICRO cube). Исследование термической стабильности образца от 300 К до 450 К проведено с помощью термогравиметрического анализатора NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance.

Полученные ИК-спектр, рентгенограмма, температура плавления и дериватограмма соответствуют приведенным в литературе данным. Химический анализ очищенного соединения показал, что его состав по C и H соответствует расчетному в пределах точности анализа. При комнатной температуре образец представлял собой кристаллический порошок коричневого цвета.

Теплоемкость $C_{p,m}(T)$ образца $\text{Cr}(\text{hfac})_3$ была измерена адиабатическим методом в интервале от 6 К до 300 К на установке, описанной в [2]. При температуре 300 К теплоемкость соединения $\text{Cr}(\text{hfac})_3$ достигает лишь $\approx 60\%$ от предельного значения закона Дюлонга и Пти. Это связано с тем, что большая часть высокочастотных мод колебательного спектра, связанных с C-C и C-H колебаниями, не возбуждается в исследуемом интервале температур и не вносит существенный вклад в экспериментальную теплоемкость. Сглаженная зависимость $C_{p,m}(T)$ использовалась для расчета термодинамических функций (энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса).

При охлаждении от комнатных до азотных температур было обнаружено обратимое изменение цвета: коричневый образец становился ярко-красным. В этом же интервале температур наблюдается аномальное поведение теплоёмкости. По-видимому, понижение температуры изменяет взаимодействие между катионом Cr(III) и его кристаллическим окружением – что приводит к наблюдаемым эффектам. Для выяснения зависимости обнаруженных эффектов от типа лиганда в дальнейшем предполагается провести исследования других бета-дикетонатов хрома.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

[1] Carta G., Natali M., Rossetto G., et. al. // Chem. Vap. Deposition. 2005. V. 11. P. 375.

[2] Bespyatov M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218.

СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ga–S И T-x-ДИАГРАММА ДАННОЙ СИСТЕМЫ

Брежнев Н.Ю., Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Косяков А.В., Завалюев В.Ю.
ФГБОУ ВО "ВГУ", Университетская пл., 1, Воронеж, 394018
e-mail: brezhnevnick@gmail.com

Известно, что фазы с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями являются перспективными кандидатами в новые материалы с выдающимися термоэлектрическими, радиационно-стойкими, каталитическими и другими свойствами, которые обусловлены большой концентрацией т.н. стехиометрических вакансий, возникающих за счет несоответствия стехиометрии структурному типу. Наиболее интересным представляется поиск таких веществ в полупроводниковых системах $A^{III} - B^{VI}$, для которых известны сесквиалкогениды (Me_2Ch_3 , $Me = Ga, In$; $Ch = S, Se, Te$) со структурами как сфалерита, так и вюрцита и в которых доля вакансий в катионной подрешетке (стехиометрических вакансий) достигает почти $1/3$. Однако об условиях получения сфалерито- и вюрцитоподобных соединений $A_2^{III}B_3^{VI}$ известно очень мало. Настоящее исследование сконцентрировано на выявлении структур высокотемпературных «дефектных» соединений в системе Ga – S и на определении места найденных фаз на T-x диаграмме.

В проведенных экспериментах при использовании нескольких независимых методов структурного исследования (ТЕМ, SAED, высокотемпературная дифракция с использованием синхротронного рентгеновского излучения) доказано, что обнаруженная в ходе прошлых исследований фаза γ - $Ga_{2+\delta}S_3$, стабильная в узком температурном интервале 878 – 922°C, имеет кубическую сфалеритоподобную структуру $F43m$ с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями. Обнаружено, что при температурах выше 912°C при небольшом избытке галлия относительно стехиометрии Ga_2S_3 , реализуются еще две модификации: одна со структурой дефектного вюрцита (β - Ga_2S_3 , $R\bar{6}3mc$), другая – производная от нее, дочерняя фаза со структурой более низкой симметрии (α - Ga_2S_3 , $R\bar{6}_1$). Представлена фазовая диаграмма системы Ga – S (рис. 1), в которой определены области существования перечисленных выше всех высокотемпературных модификаций Ga_2S_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90238).

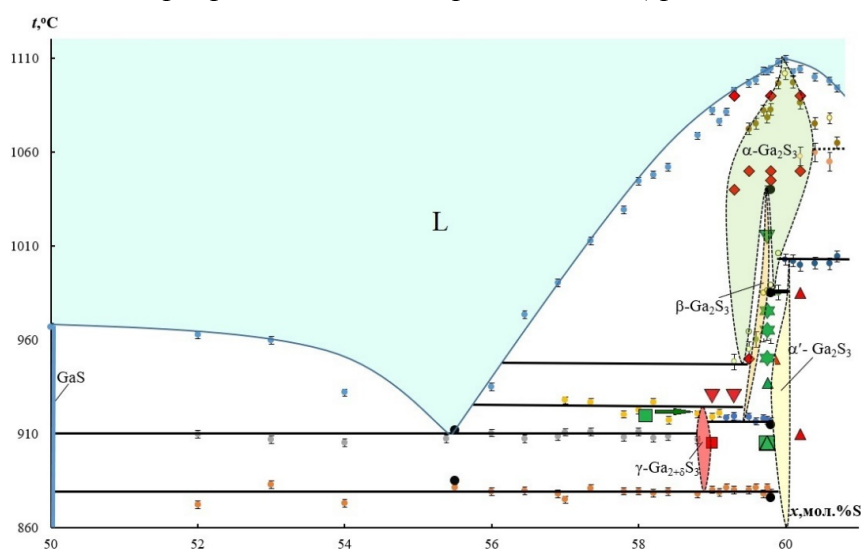


Рис. 1. Фрагмент T-x-диаграммы системы Ga – S. **Обозначения:** кружочки – результаты ДТА, прочие фигуры – данные структурного анализа закаленных сплавов или исследованных in-situ.

СУБСОЛИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li-Eu-Mn-O

Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.
 ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, г. Москва, 119071
 e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Острая необходимость избавления от неэкологичных и дорогостоящих кобальта и никеля в материалах литий-ионных аккумуляторов привело материаловедов к нестехиометрическим фазам на основе манганитов LiMnO_2 ($Pmnm$), LiMn_2O_4 ($Fd3m$) и Li_2MnO_3 ($C2/m$), кристаллические структуры которых позволяют обратимо интеркалировать и деинтеркалировать литий [1]. Тем не менее, для системы Li-Mn-O характерно разрушение однофазности при незначительных изменениях температуры, $p(\text{O}_2)$, а также возможность образования метастабильных состояний [2-3]. Одним из подходов, позволяющих сохранить гомогенность оксидных фаз, является использование ограниченных твердых растворов, образующихся при введении добавок. К числу наиболее перспективных типов допантов относятся ионы РЗМ; замещение ими 1-2 мол. % Mn не только стабилизирует фазу, но и улучшает характеристики материалов батарей.

В настоящей работе впервые исследованы фазовые равновесия в системе Li-Mn-Eu-O в интервале температур 923-1273 К, в рамках треугольника Li-Mn-Eu построена концентрационная диаграмма $p(\text{O}_2) = 21$ кПа (рис. 1). В отличие от разрезов $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMnO}_2$ и $\text{LiEuO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$, разрез $\text{LiEuO}_2 - \text{Li}_2\text{MnO}_3$ можно представить как квазибинарный. Установлено, что для шпинели LiMn_2O_4 возможно изоморфное замещение Mn на Eu, которое не превышает 2 мол. % (мол.) Eu; в случае Li_2MnO_3 замещения не наблюдается, что приводит к разрушению однофазности при введении европия (рис. 1).

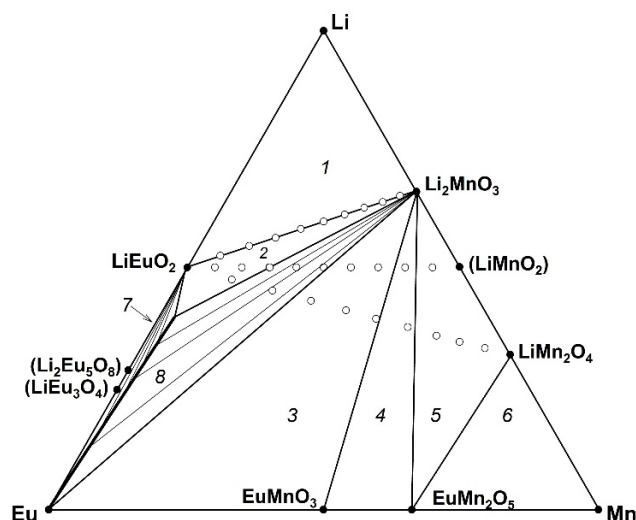


Рис. 1. x - y -проекция субсолидусных фазовых равновесий системы Li-Mn-Eu-O. «○»-экспериментально исследованные составы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

- [1] Thackeray M.M. et al. // Nat. Energy. 2021. V. 6. 933. DOI 10.1038/s41560-021-00860-3.
 [2] Buzanov G.A. et al. // RJC. 2017. V. 62. № 5. P. 551. DOI 10.1134/s0036023617050059.
 [3] Buzanov G.A. et al. // Doklady Chem. 2016. V. 471. 1. P. 330-333. 10.1134/S0012500816110082.

ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ С ПРЯМЫМИ И ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ ПРИ ПОМОЩИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Волков Н.А., Щёкин А.К., Половинкин М.С.

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб.,

д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034

e-mail: nikolay.volkov@spbu.ru

Мицеллярные растворы могут содержать молекулярные агрегаты с различными числами агрегации [1], но увидеть это в эксперименте при помощи методов динамического рассеяния света и ядерного магнитного резонанса затруднительно. Полезную роль здесь могут сыграть методы молекулярного моделирования, которые позволяют исследовать коэффициенты переноса и структурные свойства как отдельных агрегатов с произвольными числами агрегации [2], так и мицеллярных растворов в целом. В работе представлены результаты полноатомного молекулярного моделирования водных растворов додецилсульфата натрия (ДСН) [3, 4], в том числе, в присутствии молекул декана, солюбилизированных в мицеллах [5], при температуре 298 К. Рассмотрены как бессолевые мицеллярные растворы, так и растворы с добавками хлорида натрия и хлорида кальция. В водных растворах ДСН при определенных концентрациях CaCl_2 наблюдалось формирование устойчивых гантелеобразных агрегатов [5]. Также проводилось моделирование неионного ПАВ C_{12}E_4 в гептане при температуре 223 К. При этой температуре практически не наблюдалось отсоединения мономеров ПАВ от агрегата, т. е. агрегат сохранял устойчивость. Анализируя молекулярно-динамические траектории, мы вычислили коэффициенты диффузии и средние радиусы образовавшихся прямых и обратных мицелл, что позволило оценить вязкость мицеллярных растворов при помощи соотношения Стокса-Эйнштейна [4, 5]. Исследовалась зависимость коэффициента диффузии агрегата от его размера, от размера ячейки моделирования, от числа агрегатов в ячейке и от концентрации добавленной соли. Также были вычислены коэффициенты диффузии молекул растворителя и ионов соли в рассмотренных мицеллярных растворах. В работе использовались полноатомные силовые поля CHARMM36 и CGenFF. Молекулярно-динамические расчеты проводились при помощи программных пакетов MDynaMix [5] и GROMACS [6], характерные времена моделирования составили от нескольких десятков до нескольких сотен наносекунд.

[1] Щёкин А.К., Аджемян Л.Ц., Бабинцев И.А., Волков Н.А. // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80, № 2. С.115-149.

[2] Русанов А.И., Щёкин А.К., Волков Н.А. // Успехи химии. 2017. Т. 86, №7. С. 567-588.

[3] Volkov N.A., Tuzov N.V., Shchekin A.K. // Fluid Phase Equilib. 2016. V. 424, P. 114-121.

[4] Volkov N.A., Shchekin A.K., Tuzov N.V., Lebedeva T.S., Kazantseva M.A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 236, P. 414-421.

[5] Волков Н.А., Ерошкин Ю.А., Щёкин А.К., Кольцов И.Н., Третьяков Н.Ю., Турнаева Е.А., Волкова С.С., Громан А.А. // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83, № 4. С. 382-393.

[6] Lyubartsev A.P., Laaksonen A. // Comp. Phys. Commun. 2000, V. 128, P. 565-589.

[7] Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. // Comp. Phys. Comm. 1995. V. 91, P. 43-56.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СИСТЕМЫ СПИРТ-СЛОЖНЫЙ ЭФИР

Володина Н.Ю., Самаров А.А., Приходько И.В., Голикова А.Д.
СПбГУ, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: natalya-volodina-2012@mail.ru

В настоящее время остро стоит проблема широкого применения органических растворителей в промышленных процессах и лабораторных синтезах. Их использование приводит к выбросу токсичных веществ, загрязняющих воду, воздух и почвы. Решение данного вопроса стало возможным с переходом к принципам «зеленой химии», среди которых безвредность и биоразлагаемость при сохранении эффективности и низкой стоимости. Одними из «зеленых» растворителей являются глубокие эвтектические растворители, активно изучаемые в течение последних двух десятилетий.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) – это новый класс растворителей, которые по своим свойствам напоминают ионные жидкости, но выгодно отличаются от них низкой стоимостью сырья и экологической безопасностью. Эти растворители представляют собой эвтектическую смесь донора и акцептора водородной связи, образование которой существенно понижает температуру плавления по сравнению с исходными веществами, таким образом, ГЭР остается жидким при температуре даже ниже комнатной.

В представленной работе рассматривается возможность использования ГЭР на основе хлорида холина и двухосновных кислот (глутаровой и малоновой) для разделения смесей, образованных спиртами и сложными эфирами. Экспериментально изучено фазовое равновесие жидкость-жидкость для смесей метанол – пропилформиат–ГЭР, этанол – пропилформиат – ГЭР, пропанол-1 – пропилформиат – ГЭР и н-бутанол – пропилформиат – ГЭР при температуре 313,15 К. Определены составы сосуществующих органической и ГЭР-фаз. На основе экспериментальных данных о составах сосуществующих фаз были рассчитаны и проанализированы коэффициент распределения спирта и сложного эфира, а также селективность извлечения спирта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № МК-3520.2022.1.3).

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ
ОКСИКАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ**

¹Ворожцов В.А., ¹Лопатин С.И., ¹Шилов А.Л., ³Арлашкин И.Е.,

¹Перевислов С.Н., ²Столярова В.Л.

¹ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034

²СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034

³СПбГТИ(ТУ), Московский пр., 24-26, Санкт-Петербург, 190013

e-mail: st011089@student.spbu.ru

В настоящее время повышенный интерес вызывают карбидные МАХ-фазы, представляющие собой сложные соединения, содержащие переходные *d*-металлы (М), *p*-элементы (А) и углерод (Х) [1], а также системы на основе МАХ-фаз и термически прочных оксидов, таких как ZrO_2 и HfO_2 . Для успешного применения указанных материалов необходимо в качестве первого этапа провести изучение термической устойчивости карбидных МАХ-фаз и оксикарбидных систем на их основе с целью выявления температурных пределов термической устойчивости и продуктов, переходящих в газовую фазу при нагревании.

Синтез образцов МАХ-фаз Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC , Zr_3AlC_2 , Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 , а также оксикарбидных систем на их основе, содержащих ZrO_2 и HfO_2 , проведён методами высокотемпературного спекания и горячего прессования. Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии впервые изучены процессы испарения полученных образцов карбидных и оксикарбидных систем. Испарение образцов выполнено из сдвоенных графитовых камер, помещённых в молибденовый кожух.

Идентифицирован состав пара над индивидуальными МАХ-фазами. Показано, что при температурах выше 1500 К основной молекулярной формой пара над Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 , Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 является атомарный алюминий. В паре над Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 при температурах выше 1900 К идентифицированы молекулярные формы Si, Si_2 , SiC_2 и Si_2C . В паре над оксикарбидными системами, содержащими алюминий, найден также Al_2O , а над системами на основе Ti_2SiC и Ti_3SiC_2 выявлено существование SiO.

В работе установлены предельные температуры термической устойчивости сложных карбидов и оксикарбидных систем в присутствии ZrO_2 и HfO_2 , выше которых начинается переход в пар более летучих компонентов, сопровождающийся изменением состава конденсированной фазы. Определены температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над изученными образцами. Показано, что среди сложных карбидов наименее летучими являются МАХ-фазы, содержащие титан, кремний и углерод, стабильные до температуры 1900 К. Из МАХ-фаз, содержащих алюминий, наименьшим давлением пара характеризуются образцы с цирконием. Установлено, что введение оксидов приводит к уменьшению летучести всех изученных МАХ-фаз. Рассмотрено влияние оксидов циркония и гафния на порядок изменения общего давления пара над изученными оксикарбидными системами. Сопоставлены процессы испарения исследованных образцов, синтезированных при максимальных температурах 1773 К и 2073 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» (грант № 20-21-00056).

[1] Hoffman E.N., Vinson D.W., Sindelar R.L., et al. //Nucl. Eng. Des. 2012. Т. 224. С. 17–24.

ВЫБОР ОРГАНИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО (СТРУКТУРА-СВОЙСТВО) АНАЛИЗА

¹Востриков С.В., ¹Мартыненко Е.А., ¹Коннова М.Е., ^{1,2}Верёвкин С.П.

¹ФГБОУ ВО СамГТУ, ул. Первомайская, 18, Самара, 443100

²Competence Centre CALOR, Department Life, Light & Matter of Faculty of Interdisciplinary Research at University of Rostock, Rostock, 18059, Germany

e-mail: vostrikov.sv@samgtu.ru

В современном мире развитие энергетического комплекса направлено в сторону экологически чистых и возобновляемых источников энергии. Одним из перспективных направлений развития является использование водорода в качестве источника энергии. Водород может быть получен с помощью возобновляемых источников энергии – гидроэнергия или солнечная энергия. При сгорании водорода образуется вода. Трудно представить более экологически чистый источник тепла. Основной проблемой использования водорода в качестве источника энергии является способ его доставки от места получения к месту потребления. В настоящее время наиболее экономически выгодным и безопасным является транспортировка водорода с помощью жидких органических носителей водорода (ЛОНС) [1]. Основное требование, предъявляемое к ЛОНС, это максимально полное гидрирование и последующее дегидрирование с сохранением химической чистоты органической молекулы. В данном вопросе ключевым моментом является определение термодинамических ограничений реакции дегидрирования при сохранении селективности процесса.

Данная работа была посвящена изучению зависимости термодинамических характеристик реакций гидрирования/дегидрирования от структуры субстрата. На основе экспериментального изучения термодинамических (энтальпия сгорания, энтальпия сублимации, энтальпия испарения, энтальпия плавления, измерение давлений насыщенного пара от температуры) и термодинамических свойств (энтропия, теплоемкость, изменение энтальпии) ключевых органических соединений, которые могут быть использованы в качестве носителей водорода, а также исследования химического равновесия реакций гидрирования–дегидрирования было установлено влияние структурных особенностей органических носителей водорода на тепловые эффекты реакции гидрирования/дегидрирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А12-1111100072-9.

[1] Daniel Teichmann, Wolfgang Arlt, Peter Wasserscheid // International Journal of Hydrogen Energy. 2012. № 37. P.18118-18132.

ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМОРФОВ И МАЛОСТАБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Горбачук В.В.
КФУ, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008
e-mail: muhammet.gabdulhayev@mail.ru

Природные циклодекстрины (ЦД) представляют собой класс циклических олигосахаридов, имеющих молекулярные полости. ЦД широко используются в фармацевтике, косметике, пищевой и текстильной промышленности, катализе, хроматографии. Несомненно, такие важные вещества, как циклодекстрины, требуют точного знания фундаментальных термодинамических свойств: температур плавления и соответствующих энтальпий. Такие данные необходимы для понимания и прогнозирования свойств на основе взаимосвязей «структура-свойство»; для расчетов энергии кристаллической решетки, оказывающей решающее влияние на рецепторные свойства; для оценки предельных температур при модификации лекарственных комплексов с помощью быстрого нагрева/охлаждения. В то же время температуры плавления и соответствующие им энтальпии не могут быть измерены традиционными методами, так как твердые ЦД разлагаются без плавления при температурах менее 300°C.

В настоящей работе впервые для природных циклодекстринов (α -ЦД, β -ЦД, γ -ЦД) были определены термодинамические параметры плавления с применением высокоскоростной сканирующей калориметрии. Показано, что экспериментально полученные значения термодинамических параметров согласуются со значениями, рассчитанными с использованием широко применяемой модели Ялковского, а также коррелируют с плотностью кристаллической упаковки. Рассчитаны энергии активации термического разложения и плавления циклодекстринов по температурной зависимости в широком диапазоне скоростей нагрева, Рис. 1.

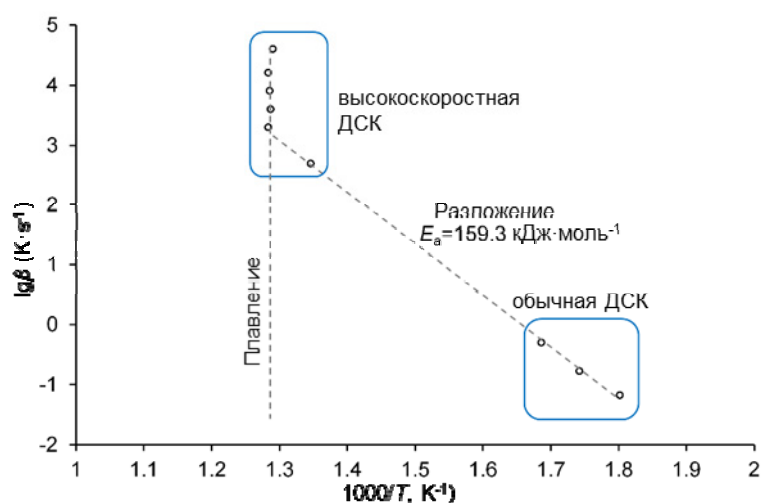


Рис. 1. Зависимость температуры T начала эндотермического теплового эффекта безводного α -циклодекстрина от скорости нагрева β .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант №22-23-00367.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В НАНОКОМПОЗИТЕ $[N(C_nH_{2n+1})_4]BF_4 / (110)Al_2O_3$

Гайнутдинов И.И., Уваров Н.Ф.

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

e-mail: ur1742@gmail.com

Соединения класса тетраалкиламмония борфлюорат являются перспективными материалами для низкотемпературных твердотельных электрохимических устройств. Данные соединения обладают рядом полиморфных модификаций, отличающихся степенью пространственного разупорядочения положений углеводородных цепей и поворота аниона. Недавние работы [1] продемонстрировали, что смешение данных соединений с инертным оксидом приводит к стабилизации аморфного состояния, и повышению ионной проводимости.

Настоящая работа посвящена компьютерному моделированию плавления и кристаллизации соединений $[N(C_nH_{2n+1})_4]BF_4$ (далее N_nBF_4), где $n = 2, 4$, а также моделированию контакта N_4BF_4 и поверхности $(110) \alpha-Al_2O_3$.

Расчеты производились с помощью программного пакета LAMMPS, с использованием силового поля DREIDING. Заряды ионов уточнялись путем квантовохимических расчетов молекулы при помощи пакета VASP. Предварительно исследовалась кристаллизация из расплава систем, содержащих по 216 молекул N_2BF_4 и N_4BF_4 . Модель нанокompозита представляла собой подложку $\alpha-Al_2O_3$, над которой размещались молекулы $[N(C_4H_9)_4]BF_4$, всего система содержала порядка 19000 атомов (Рис.1).

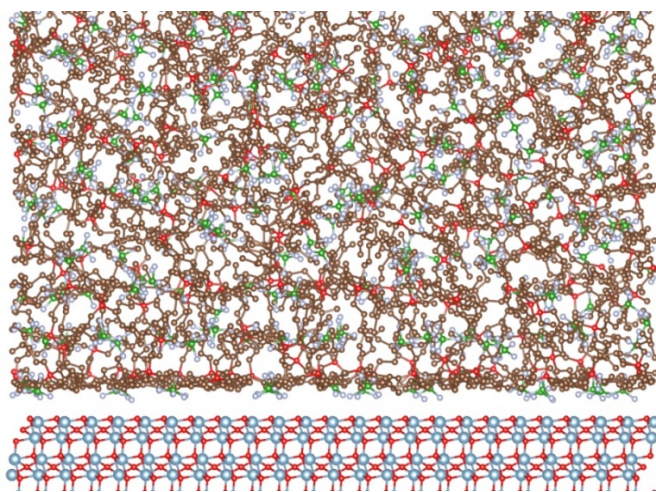


Рисунок 1. Модель нанокompозита $[N(C_4H_9)_4]BF_4 / (110) \alpha-Al_2O_3$. Нижняя часть, оксидная подложка: Голубой – Al, Красный – O. Верхняя часть: зеленый – B, светло-серый – F, красный – N, коричневый – C, водород на рисунке не изображен

Температура кристаллизации, полученная путем моделирования, хорошо согласуется с экспериментальными данными. Исследовалась подвижность ионов как в нанокompозите, так и в объемном образце. Показано, что благодаря электростатическому взаимодействию с оксидом алюминия обладающего заметным зарядом аниона BF_4^- и центрального атома катиона, N, заряженного также отрицательно, подвижность вблизи границы раздела практически отсутствует. Но влияние подложки приводит к аморфизации органической соли и повышению подвижности анионов BF_4^- в объеме по сравнению с безграничной моделью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-13-00302). Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

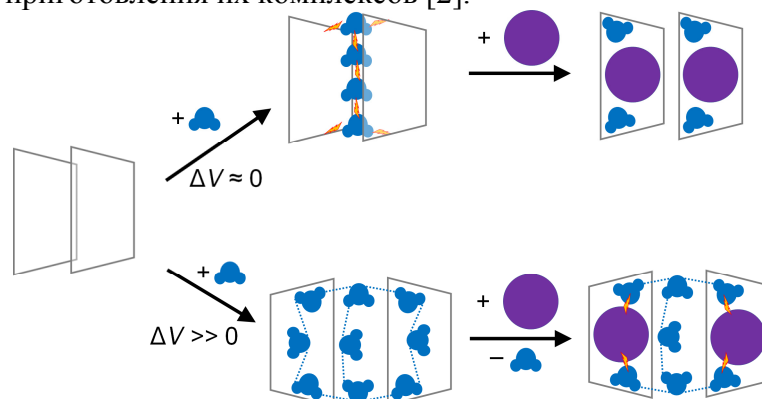
[1] A.S. Ulihin, N.F. Uvarov, K.Sh. Rabadanov, M.M. Gafurov, K.B. Gerasimov. Thermal, structural and transport properties of composite solid electrolytes $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_4-xAl_2O_3$ // Solid State Ionics. 2022. Vol. 378. P. 115889.

СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ

Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А., Горбачук В.В.
КФУ, ул. Кремлёвская, 18, Казань, 420008
e-mail: agatiatu@kpfu.ru

Натуральные циклодекстрины (ЦД) являются наиболее используемыми макроциклическими «хозяевами» в фармацевтике, косметике, пищевой и лёгкой промышленности. В большинстве практических применений ЦД и их комплексов используются в твердой форме. Также в большинстве промышленных применений комплексы ЦД готовят из их твёрдых гидратов с добавлением жидкой воды для получения технологических паст и суспензий. В этом случае вода действует и как активатор включения целевого «гостя», и как конкурирующий «гость». При этом анализ роли воды, систематическое сравнение рецепторных свойств разных ЦД с одним и тем же набором «гостей» в литературе проведено только с использованием данных по комплексообразованию в водных растворах, что недостаточно для характеристики образования твердых комплексов ЦД.

В нашей работе были изучены термодинамические и структурные аспекты влияния воды на рецепторные свойства натуральных ЦД как в кристаллической, так и в аморфной фазе [1]. Также впервые было выполнено исследование безводных ЦД с использованием сверхбыстрой калориметрии, позволяющий уточнить структуру ЦД и оптимизировать условия приготовления их комплексов [2].



Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-23-00367.

[1] Osel'skaya V.Yu., Gatiatulin A.K., Klimovitskii A.E., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V. // *Macroheterocycles*. 2022. V.15(3). P.174–185.

[2] Gatiatulin A.K., Grishin I.A., Buzyurov A.V., Mukhametzhanov T.A., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V. // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V.23. 13120.

**ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СОСТАВА ТВЕРДОГО ПОКРЫТИЯ SiCN
ПРИ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
В СКОРОСТНОМ ПОТОКЕ СМЕСИ АРГОНА И ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА**

¹Демин В.Н., В.О. ¹Борисов В.О., ²Грачев Г.Н., ²Смирнов А.Л.

¹ИИХ СО РАН, пр.Акад.Лаврентьева,3, Новосибирск, 630090

²ИЛФ СО РАН, пр. Лаврентьева 13/3, Новосибирск, 630090

e-mail: demin@niic.nsc.ru

Лазерная плазма обладает уникальной комбинацией свойств для газофазного получения покрытий и пленок на различных материалах, а именно высокая (20-30 кК) температура в фокусе плазмы при высокой концентрации частиц в газовой фазе ($10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$); полное термодинамическое равновесие в плазме достигается после $t \sim 20 \text{ нс}$ при длительности импульса $\sim 1 \text{ мкс}$. [1].

Лазерно-плазмохимическое осаждение в скоростном газовом потоке было применено для синтеза твердых покрытий карбонитрида кремния SiCN на подложки из нержавеющей стали и других конструкционных материалах с использованием паров гексаметилдисилазана (ГМДС), $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ [2].

Метод термодинамического анализа неоднократно применялся для предсказания состава образующихся покрытий в газофазных процессах CVD и PCVD, несмотря на пониженное давление в таких реакторах и неопределенность с достижением т.м.д. равновесия в таких процессах. При этом для предсказания состава образующегося осадка на подложке рассматривают равновесие между газовой и конденсированными фазами при температуре подложки, единственной твердой фазой в таких процессах.

Осаждение при лазерном плазмохимическом синтезе, как было показано недавно, идет путем образования в газовой фазе зародышей твердой фазы (30-100 нм) с последующим образованием твердого покрытия при соударении таких зародышей с поверхностью подложки [3]. Таким образом, равновесие газовая фаза - твердое происходит на поверхности зародышей при температуре ввода прекурсора в реактор, что и нужно учитывать при термодинамическом анализе данного процесса.

Проведен термодинамический анализ системы Ar +ГМДС для экспериментальных условий лазерного плазмохимического синтеза с использованием программы Терра (университет им. Баумана). Анализ показывает, что с увеличением температуры в системе происходит увеличение доли молекулярных форм кремния, содержащих углерод (SiC и SiC₂) и уменьшение Si₃N₄.

Проведен лазерный плазмохимический синтез покрытий SiCN на подложки из нержавеющей стали при вводе паров ГМДС в высокотемпературную зону (фокус плазмы) и при меньшей температуре вводом ниже фокуса плазмы при одной температуре подложки. Из ИК спектров определено соотношение SiC / SiN в покрытии для этих случаев. Найдено, что это соотношение всегда больше для случая ввода паров ГМДС в более высокотемпературную зону плазмы, что и следовало из термодинамического анализа процесса.

[1]. Тищенко В.Н., Грачев Г.Н., Павлов А.А., Смирнов А.Л., Павлов А.А., Голубев М.П. Квантовая электроника, 38, №1 (2008), с. 82.

[2]. Demin V.N., Smirnova T.P., Borisov V.O., Grachev G.N., Smirnov A.L., Khomyakov M.N. // Surface Engineering, 2015, V.31, №8, P.628.

[3] В.Н. Демин, В.О. Борисов, А.М. Бакланов, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, С.Н. Багаев // ЖТФ. 2023, в печати.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Еникеева М.О.

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

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

e-mail: odin2tri45678@gmail.com

Ортофосфаты редкоземельных элементов (REPO_4) представляют значительный интерес в связи с их уникальными физико-химическими свойствами, такими как: высокая температура плавления ($T_m \approx 1900\text{-}2300^\circ\text{C}$), небольшая растворимость в агрессивных средах, высокая изоморфная емкость [1,2]. Известно, что ортофосфаты РЗЭ кристаллизуются в виде четырех типов структур: гидратированные соединения формируются в фазах рабдофана $\text{REPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 \leq n \leq 0.8$, $\text{RE} = \text{La} \rightarrow \text{Dy}$, Y) и черчита $\text{REPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{RE} = \text{Gd} \rightarrow \text{Lu}$, Y), имеющих структурносвязанную воду внутри каналов и слоев, соответственно. Нагревание рабдофана и черчита приводит к удалению воды из структуры с последующей трансформацией в безводные соединения со структурой типа монацита (LREPO_4 , $\text{LRE} = \text{La} \rightarrow \text{Dy}$) и ксенотима (HREPO_4 , $\text{HRE} = \text{Gd} \rightarrow \text{Lu}$, Y) [3-5]. Безводные соединения можно получать как твердофазным методом при температурах свыше 600°C , так и в гидротермальном флюиде. Несмотря на то, что формирование разных структурных типов ортофосфатов РЗЭ связывают с величиной ионного радиуса катиона в ортофосфате, существует ряд неопределенностей, связанных как с условием формирования фаз, так и их устойчивостью в квазибинарных системах, таких как $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Гидротермальный синтез нанокристаллических порошков проводили в несколько этапов: на первом этапе образцы получали методом осаждения при постоянном перемешивании в течение 15 минут при $\text{pH} = 1$, далее проводили гидротермальную обработку полученной суспензии при $T = 230^\circ\text{C}$ с продолжительностью изотермической выдержки 2 часа, 7 и 28 суток. Образцы, полученные методом осаждения, отжигались при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 5 суток.

В работе приводятся результаты исследования нанокристаллических образцов в системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, синхронного термического анализа, малоуглового рентгеновского рассеяния и гелиевой пикнометрии. Приведены данные о формировании наночастиц со структурой рабдофана и их термические характеристики. Получены пределы смесимости твердых растворов на основе фазы монацита и ксенотима в квазибинарной системе $\text{LaPO}_4\text{-YPO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Определено, что растворимость YPO_4 в структуре монацита на основе LaPO_4 в низкотемпературной области составляет 3%, а при 1200°C и 1600°C около 13% и 46% соответственно [6]. С другой стороны, растворимость LaPO_4 в структуре ксенотима на основе YPO_4 3% при температуре 1600°C .

Автор выражает благодарность О.В. Проскуриной и В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе и помощь в интерпретации полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 21-13-00260).

[1] Bondar I.A., Mezentseva L.P. //Prog. Cryst. Growth Charact. 1988. V.16. P. 81–141.

[2] Huittinen N., Arinicheva Y. et al.// J. Nucl. Mater. 2017. V.486. P. 148–157.

[3] Enikeeva M.O., Proskurina O.V. et al.//J. Solid State Chem. 2023. V. 319. 123829

[4] Enikeeva M.O., Kenges K.M. et al.// Russ. J. Appl. Chem. 2020. V.93, №4, P. 540–548.

[5] Shelyug A., Mesbah A. et al.// Front. Chem. 2018. V.6, 604.

[6] Emden, B.V., Thornber M.R. et al.// Proceedings of the 45th Annual X-ray Conference. 1996.

**ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
КАК ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА
ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ**

Жерикова К.В.

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

В газофазных процессах, таких как химическое или физическое осаждение металлсодержащих материалов различного назначения, существенную роль играют парообразование и поведение в конденсированной фазе используемого(ых) прекурсора(ов) – именно эти термические свойства ответственны за концентрацию паров прекурсора(ов) в зоне реакции, влияя на изменение толщины и микроструктуры, а, следовательно, и функциональные свойства пленочных материалов. Оптимальную концентрацию и скорость осаждения определяют исходя из летучести источника(ов) металла(ов), количественным выражением которой является давление его(их) пара(ов) при заданной температуре и энтальпии парообразования (сублимации или испарения). В совокупности с термическим поведением в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) эти данные определяют режим испарителя в реакторе MOCVD, позволяя прецизионно контролировать количество вещества, подаваемого в зону реакции при определенной температуре парообразования. Очевидно, что экспериментальные условия улетучивания комплексов с различными лигандами существенно различаются. Более того, как правило, существенно варьируются и экспериментальные термодинамические данные по одному и тому же прекуратору, полученные разными методами и в разных лабораториях, – по давлениям паров, температурам плавления, а также взаимосвязанным энтальпиям сублимации, испарения и плавления. В результате эксперименты по осаждению неизбежно проводят в эмпирически определенных условиях.

В докладе будут описаны подход к комплексному изучению термических и структурных особенностей прекурсоров с использованием сочетания различных экспериментальных методов и алгоритм диагностики качества полученных и имеющихся термодинамических данных по фазовым переходам твердое тело – газ, жидкость – газ и твердое тело – жидкость. Подход разработан с использованием молекулярных соединений железа и скандия – ферроцена, алкилферроценов и *трис*-бета-дикетонатов железа и скандия. Он позволяет проследить изменения термических свойства комплексов при изменении органической составляющей и установить количественную связь структура-свойство. Данный подход применим и к другим металлсодержащим соединениям с центральным атомом, отличным от железа или скандия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Новосибирской области (грант № 22-23-20182).

ФАЗЫ СЕМЕЙСТВА СЕСКВИСУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПРИМЕСЯМИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА

Завражнов А.Ю., Некрылов Н.И., Березин С.С., Журавлев И.А.
ФГБОУ ВО "ВГУ", Университетская пл., 1, Воронеж, 394018
e-mail: alzavr08@rambler.ru

Целью настоящей работы является отыскание способов стабилизации «дефектных» сесквисульфидов галлия с неупорядоченными стехиометрическими вакансиями (сфалеритоподобная и вюрцитоподобная модификации Ga_2S_3) путем введения примесей некоторых d -элементов. Такое допирование приводит к расширению областей существования этих фаз в сторону меньших температур. В работе обосновываются причины такой стабилизации и проводится выбор легирующей примеси. Прогнозируется, что атомы железа и марганца в наименьших – относительно других элементов – концентрациях должны повышать стабильность высокосимметричных модификаций обсуждаемых сульфидов.

Данные электронной и рентгеновской дифракции свидетельствуют о кинетической и термодинамической стабилизации кубической фазы сесквисульфида галлия при ее легировании железом (в форме FeS). Однако такая стабилизация наблюдалась только в условиях дефицита серы по отношению к стехиометрии Ga_2S_3 . Так, для образцов, соответствующих разрезу $\text{FeS} - \text{Ga}_{0.41}\text{S}_{0.59}$ и закаленных после отжига при 900°C выявлено появление обширных областей твердых растворов на основе сфалеритоподобной структуры. Эти растворы реализуются как при малых, так и при высоких (до ~ 30 мол.%) концентрациях FeS .

В ходе использования различных методов термического анализа удалось установить, что при увеличении содержания железа (по разрезу $\text{FeS} - \text{Ga}_{0.41}\text{S}_{0.59}$), область устойчивости твердого раствора со сфалеритоподобной структурой расширяется как в сторону больших, так и меньших температур. Так, примесь железа уже при концентрациях чуть менее 1 мол. % FeS снижает температуру распада кубической сфалеритоподобной фазы $\gamma\text{-Ga}_{2+\delta}\text{S}_3$ на несколько десятков градусов ($^\circ\text{C}$). Приведенные факты позволяют говорить о термодинамической стабилизации кубической модификации.

Кроме того, введение железа даже в очень небольших концентрациях (1–2 мол %) делает полностью воспроизводимой и полной процедуру закаливания даже значительных по объему образцов (толщиной ~ 1 см) и позволяет сохранять сфалеритоподобную структуру вещества даже при относительно медленном закаливании ампул (например, на воздухе). В этом случае можно говорить о кинетической стабилизации.

Подчеркивается, что кубическая модификация реализуется только при определенной стехиометрии вещества, которое подвергается легированию. Действительно, кубическая модификация сесквисульфида галлия образуется только при избытке галлия по отношению к стехиометрии Ga_2S_3 . При избытке же нестехиометрической серы даже введение больших (несколько мол. %) количеств железа не приводит к образованию сфалеритоподобной структуры. В частности, для составов, соответствующих разрезу $\text{Ga}_{0.395}\text{S}_{0.605} - \text{FeS}$ ни при каких температурах не наблюдалось образования кубической фазы. В этом случае происходило формирование твердого раствора на основе низкосимметричной *моноклинной* модификации Ga_2S_3 .

При исследовании легирования марганцем отмечалось, что в широком интервале температур стабилизируется вюрцитоподобная гексагональная модификация. Приводятся и обсуждаются спектры люминесценции легированных марганцем образцов Ga_2S_3 .

**ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРА $Zn_2SiO_4:Mn$
И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $ZnO-SiO_2-Mn_2O_3$ И $ZnO-SiO_2-«MnO»$**

^{1,2}Зайцева Н.А., ²Самигуллина Р.Ф., ²Иванова И.В., ²Красненко Т.И.

¹ФГБОУ ВО УГГУ, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144

²ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

e-mail: natalzay@yandex.ru

Кристаллофосфор зеленого свечения $Zn_2SiO_4:Mn$ синтезируют как методами «мягкой химии», так и керамическим способом. Твердофазный синтез отличается простотой технологических операций и возможностью получения большого количества конечного продукта. Он представляет собой высокотемпературное взаимодействие совместно измельченных оксидов, карбонатов или нитратов цинка и марганца и оксида кремния. Так как при нагревании нитраты и карбонаты разлагаются до оксидов, а различные оксиды марганца при 600-800°C на воздухе превращаются в Mn_2O_3 , то при любом твердофазном синтезе $Zn_2SiO_4:Mn$ происходит взаимодействие оксидов ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 . Так как кристаллофосфор $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ представляет собой твердый раствор замещения

$Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, фазовые превращения при его синтезе происходят в квазичетверной системе $ZnO-SiO_2-Mn_2O_3-«MnO»$.

Целью настоящей работы было исследование процессов фазообразования при взаимодействии оксидов ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 на воздухе в интервале температур 700-1250°C, установление границы твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ и фазовых равновесий в системах $ZnO-SiO_2-Mn_2O_3$ и $ZnO-SiO_2-«MnO»$. Полученные результаты позволили определить оптимальные составы и условия синтеза кристаллофосфора $Zn_2SiO_4:Mn$.

Процессы фазообразования были исследованы методами дифференциально-термического, термогравиметрического, рентгенофазового и люминесцентного анализов. Установлено, что первый продукт взаимодействия оксидов – твердый раствор со структурой шпинели $Zn_{1-x}Mn^{2+}_xMn^{3+}_2O_4$ (700°C), который затем переходит в стехиометрический гетеролит $ZnMn^{3+}_2O_4$. При нагревании до 900°C наряду с гетеролитом появляется недопированный виллемит Zn_2SiO_4 . При более высокой температуре взаимодействие $ZnMn_2O_4$ с SiO_2 приводит к образованию $Zn_2SiO_4:Mn$ с примесью родонита $MnSiO_3$. Дальнейший рост температуры активизирует взаимодействие виллемита, гетеролита, родонита, оксидов кремния и цинка. При температуре около 1250°C из этой гетерофазной смеси формируется финальный однофазный продукт – люминофор $Zn_2SiO_4:Mn$.

Фазовые равновесия в тройной системе $ZnO-SiO_2-Mn_2O_3$ могут быть рассмотрены только при температурах ниже 950°C (фазовый переход $Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4$). Установлено, что при 800-900°C на воздухе эта тройная система разбивается на три элементарных треугольника: $ZnO-Zn_2SiO_4-ZnMn_2O_4$, $Zn_2SiO_4-ZnMn_2O_4-SiO_2$ и $ZnMn_2O_4-SiO_2-Mn_2O_3$.

При синтезе кристаллофосфора $Zn_2SiO_4:Mn$ температура фазового перехода $Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ не достигается. Диаграмма фазовых равновесий в тройной системе $ZnO-SiO_2-«MnO»$ ограничена областью $ZnO-SiO_2-Mn_2SiO_4$. Область гомогенности твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ составляет $x = 0.2$. Тройная система $ZnO-SiO_2-Mn_2SiO_4$ разбивается пять элементарных треугольников: $ZnO-Zn_2SiO_4-Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4$, $Zn_2SiO_4-Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4-SiO_2$, $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4-SiO_2-MnSiO_3$, $Zn_{1.6}Mn_{0.4}SiO_4-MnSiO_3-ZnO$ и $MnSiO_3-ZnO-Mn_2SiO_4$.

Работа выполнена в соответствии с ГЗ и НИР ИХТТ УрО РАН.

ТРИ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В ГИДРАТАХ АЛЬФАЦИКЛОДЕКСТРИНА

^{1,2}Зеленина Л.Н., ¹Чусова Т.П., ¹Родионова Т.В., ¹Манаков А.Ю.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090
e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Циклодекстрины представляют собой класс циклических олигосахаридов, имеющих полости в своей структуре. Альфациклодекстрин (α -CD) состоит из 6 единиц глюкопиранозы, образующих конусы с гидрофильной внешней поверхностью и гидрофобной внутренней частью, в которые может быть включен широкий спектр молекул-гостей. Включения приводят к изменениям физико-химических свойств гостя (растворимости, термостабильности, летучести и др.). Циклодекстрин защищает молекулу гостя от повреждений, и благодаря этому они широко используются в аналитической химии, катализе, процессах разделения, фармацевтической промышленности и т.д. Твердая фаза циклодекстринов всегда представляет собой гидрат, и включение молекул-гостей фактически представляет собой замену воды менее полярной молекулой. Однако количественные данные о равновесии между α -CD и H_2O скудны и противоречивы, что затрудняет производство высококачественных материалов.

Целью данной работы является детальное исследование процессов дегидратации гидратов α -CD· nH_2O статическим методом с мембранными нуль-манометрами. Измерения проводились в широких интервалах температур ($292 \leq T/K \leq 477$), давлений ($1 \leq p/\text{торр} \leq 760$) и составов ($2.61 \leq n \leq 6.1$), при этом точность измерения составляла 0.3 торр, 0.5 К и 0.01 ф. е. для давления, температуры и состава твердой фазы, соответственно [1].

В результате исследования была установлена термостабильность исследуемых соединений, получены температурные зависимости давления для процессов дегидратации (исследованы пять типов процессов дегидратации, которые связаны с тремя состояниями воды в α -CD и фазовым изменением в каркасе альфациклодекстрина), определены энтальпии и энтропии дегидратации и рассчитано изменение энергии Гиббса в процессе связывания воды альфациклодекстрином. Интерпретация результатов исследования была подтверждена ¹H ЯМР-исследованиями образцов α -CD· nH_2O ($0 \leq n \leq 6$). На основе полученной информации были сделаны выводы о характере взаимодействий между молекулами-хозяевами (α -CD) и молекулами-гостями (H_2O). Основные результаты работы опубликованы в [2-3].

Накопление количественной информации о процессах дегидратации гидратов альфациклодекстринов позволит в будущем синтезировать функциональные материалы с желаемыми свойствами.

- [1] L. Zelenina, T. Chusova, S. Sapchenko, E. Ukraintseva, D. Samsonenko, V. Fedin, JCT. 67 (2013) 128.
[2] A. Manakov, T. Rodionova, L. Aladko, G. Villevald, J. Lipkowski, L. Zelenina, T. Chusova, T. Karpova, JCT. 101 (2016) 251.
[3] L. Zelenina, T. Chusova, A. Isakov, T. Rodionova, G. Villevald, A. Manakov, JCT. 158 (2021) 106424.

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

^{1,2}Кадцын Е.Д., ^{1,2}Ведькал А.В., ^{1,2}Ничипоренко В.А., ^{1,2}Медведев Н.Н.

¹ИХХГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090

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

e-mail: e.kadtsyn@g.nsu.ru

Вопрос о связи термодинамических свойств растворов с их молекулярным строением обсуждается давно, и на сегодняшний день существует ряд теорий, объясняющих поведение термодинамических характеристик со структурными изменениями, вызванными температурой, давлением, концентрацией. Экспериментальная проверка таких теорий затруднительна, поскольку не существует методов, дающих достаточную информацию о структуре растворов на молекулярном уровне. В наше время для этих целей используется метод молекулярной динамики (МД). Однако остается задача получить из компьютерных моделей содержательную физико-химическую информацию. В настоящее время уделяется большое внимание развитию таких методов анализа МД траекторий, в частности, с целью связать термодинамические свойства растворов с их строением на молекулярном уровне, которое весьма сложное, особенно для водных растворов.

Одним из таких методов является метод, использующий разбиение Вороного исследуемой модели. Он позволяет рассчитать *собственный* мольный объем молекул компонентов в растворе. Ранее нами было показано, что эти геометрические характеристики можно строго связать с наблюдаемыми объемными свойствами растворов, в частности, с парциальными мольными объемами компонентов. Это дает возможность рассчитать вклады каждого из компонентов в наблюдаемые объемные свойства растворов и объяснять их особенности (например, минимумы и максимумы на концентрационных кривых) [1].

Нами были получены и исследованы МД модели водных растворов ряда неэлектролитов – триметиламиноксид, малые спирты (метанол, этанол, пропанола, трет-бутанол) и ТГФ – в широком диапазоне концентраций. Рассчитаны концентрационные зависимости собственных мольных объемов компонентов и их вклады в наблюдаемые объемные характеристики. Показано, что минимумы на парциальных объемах спиртов и ТГФ вызваны изменениями собственного мольного объема воды, которые, в свою очередь, связаны с особенностью ассоциации молекул неэлектролита. На парциальном мольном объеме ТМАО аналогичный минимум отсутствует, поскольку для него ассоциации происходит по-другому. Расчет числа неводных соседей у молекул неэлектролитов подтверждает наличие выраженной ассоциации во всех растворах, кроме триметиламиноксида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №. 22-23-00620).

[1] Kadtsyn E. D., Nichiporenko V. A., Medvedev N. N. Volumetric properties of solutions on the perspective of Voronoi tessellation //Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Т. 349. – С. 118173.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТАТОВ $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$

¹Каменева М. Ю., ¹Козеева Л. П., ¹Комаров В. Ю., ¹Лавров А. Н., ²Рудина Н.А.,
¹Подберезская Н.В., ¹Федоров В.Е., ²Шмаков А.Н., ¹Шубин Ю.В.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

e-mail: mkamen@niic.nsc

Данная работа посвящена исследованию процессов фазообразования кобальтатов $R_{1-y}R'_y\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R114$) в ходе твердофазного синтеза для максимально возможного диапазона изменения ионного радиуса R^{3+} (Y , Dy - Lu , In) и при расширении этого интервала за счет допирования системы катионами большего ($R' = Tb^{3+}$) и меньшего ($R' = Sc^{3+}$) ионного радиуса. Необходимость в проведении такого рода сравнительных исследований вызвана отсутствием систематических данных по корреляции кислородообменных свойств с составом, кристаллической и реальной структурой, особенности которой напрямую контролируются условиями и методами синтеза.

Образцы для исследования получены в одинаковых температурно-временных условиях ступенчатого отжига (900-1000-1050-1100-1200°C). На каждой ступени осуществлялся контроль фазового состава методами РФА и СЭМ. Конечным этапом синтеза считалось получение монофазного продукта $R114$ с гексагональной структурой.

На основании полученных данных авторы предлагают следующую интерпретацию механизмов фазообразования кобальтатов 114 в ходе твердофазного синтеза.

Процесс фазообразования $R114$ можно разделить на две стадии – низко- и высокотемпературную. По характеру генезиса выделяются три группы соединений в зависимости от величины радиуса R -катиона: I – $R = Y$, Dy , Ho , II – $R = Er$, Tm , Lu , III – $R = In$.

На низкотемпературной стадии синтеза, где процессы контролируются реакционной кинетикой, отчетливо проявляется химическая индивидуальность R катионов. Появление фазы $R114$ для I группы с крупными катионами наблюдается в небольших количествах и низкой степени окристаллизованности уже при 900°C. Уменьшение ионного радиуса октаэдрического катиона (II группа) приводит к замедлению скорости взаимодействия исходных реагентов, и для формирования фазы $R114$ требуется повышение температуры до 1000°C, когда она образуется в заметном количестве и достаточно хорошо окристаллизованной. Дальнейшее уменьшение радиуса октаэдрического катиона (III – $R = In$) приводит к тому, что фаза $R114$ появляется при низких температурах (900°C), но в виде кубической модификации. Переход в гексагональную структуру происходит при температуре $\geq 1000^\circ\text{C}$. Существование кубической политипной модификации для кобальтатов $R114$ обнаружено нами впервые.

Формирование соединений $R114$ на конечной высокотемпературной (1050-1100°C) стадии осуществляется по единому структурно-химическому механизму через конкуренцию с промежуточными перовскитоподобными фазами - либо с упорядоченной структурой браунмиллерита ($R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$, для крупных $R = Y$, Ho , Dy), либо с неупорядоченной структурой кубического перовскита ($\text{BaCo}_{1-z}R_z\text{O}_{3-x}$, для $R = Er$, Tm , Lu и In). Допирование системы катионом $R' = Tb$ не нарушает баланс целевой $R_{1-y}R'_y114$ и промежуточной $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$, а допирование самым мелким РЗЭ-катионом - скандием приводит к повышению устойчивости промежуточной перовскитоподобной кубической фазы $\text{Ba}(\text{Co}RR')\text{O}_{3-x}$, что ограничивает область существования твердых растворов $R_{1-y}R'_y\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$.

Для подтверждения предложенной модели фазообразования были дополнительно синтезированы и охарактеризованы новые промежуточные и целевые соединения, установленные в ходе исследования.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ

¹Королева О.Н., ²Бычинский В.А.

¹Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН,
Россия, 456317, г. Миасс, Ильменский заповедник.

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН
Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1.

e-mail: olgankoroleva@gmail.com

Современная высокотехнологическая промышленность остро нуждается в новых материалах с заранее прогнозируемыми свойствами. При достаточно большом фактическом материале, наработанном ранее на простых оксидных системах, актуальной задачей остается исследование многокомпонентных систем, в частности, содержащих несколько катионов-модификаторов. Одним из интересных явлений в системах с несколькими катионами-модификаторами является полищелочной эффект, интерпретацию которого до сих пор нельзя назвать исчерпывающей. В данной работе на примере силикатных систем предпринята попытка объяснить полищелочной эффект, наблюдаемый при изменении динамических свойств и свойств, связанных с релаксацией стекла.

С целью изучения структуры стекол общего состава $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ было проведено их исследование методом спектроскопии комбинационного рассеяния света и методом термодинамического моделирования. Интерпретация спектров позволила получить информацию о распределении силикатных структурных единиц в зависимости от состава. В частности, получены данные о структуре стекол при замещении одного катиона модификатора другим. В работе также представлены основы формирования термодинамической модели многокомпонентных щелочно-силикатных систем в зависимости от состава и температуры. Для создания модели полищелочного силикатного стекла (расплава) использовалась сформированная база данных термодинамических характеристик структурных единиц, полученная ранее при корректировке бинарных щелочносиликатных моделей по данным высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Показано, что перегибы на зависимостях свойств стекол от состава при замещении одного катиона на другой связаны с особенностями кислотно-основного взаимодействия силикатных полианионов и катионов-модификаторов. Как следствие, с одной стороны, обнаружено упорядоченное распределение щелочных катионов между кремниево-кислородными структурными единицами различной степени полимеризации. С другой стороны, показано отклонение от аддитивности зависимостей распределений структурных единиц от соотношения различных катионов-модификаторов при их смешении. Полученные расчетные данные сопоставимы с результатами прямых исследований структуры стекол системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Кроме того, результаты моделирования объясняют результаты прямых измерений физико-химических свойств полищелочных стекол, а также позволяют прогнозировать зависимость полищелочного эффекта от температуры.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В МНОГОСТЕННОМ ГИДРОСИЛИКАТНОМ НАНОСВИТКЕ

Красилин А.А.

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

e-mail: ikrasilin@mail.ioffe.ru

Гидросиликаты со структурой хризотила (рис. 1) обладают способностью к изгибу и сворачиванию за счёт размерного несоответствия между октаэдрическим и тетраэдрическим подслоями, а также благодаря различному строению противоположных поверхностей слоя. Размерное несоответствие определяется в том числе размерами составляющих подслои ионов. В случае многостенного наносвитка кривизна внутренних и внешних витков будет отличаться, что создаёт возможность для локального изменения химического состава витков с целью минимизации упругой энергии наносвитка в целом.

С позиций энергетической теории [1] было рассмотрено образование наносвитков гидросиликатов со структурой хризотила состава $Mg_{1.5}Ni_{1.5}Si_2O_5(OH)_4$ (молярная доля Ni^{2+} 0.5). Показано, что концентрирование катионов Mg^{2+} на внутренних витках свитка при одновременном концентрировании катионов Ni^{2+} на внешних витках (при сохранении их соотношения в свитке в целом) способствует понижению упругой энергии гидросиликатного слоя (рис. 2). Расчёт молярной энергии Гиббса смешения (конкурирующего фактора) в приближении теории изоморфной смесимости [2] и её сопоставление с энергетическим эффектом образования распределения показало, что образование распределения может быть ограничено молярной долей Ni^{2+} в начале спирали около 0.1–0.2.

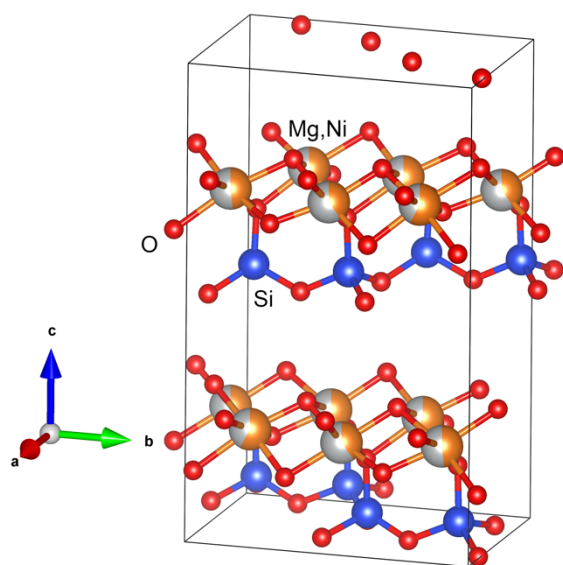


Рис. 1. Кристаллическая структура гидросиликатного слоя $Mg_{1.5}Ni_{1.5}Si_2O_5(OH)_4$ (протоны не показаны).

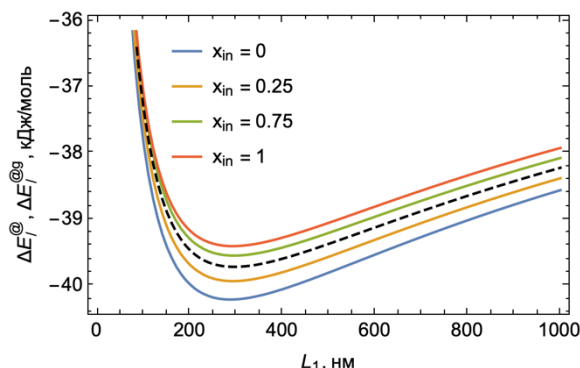


Рис. 2. Зависимости энергетического эффекта сворачивания и образования распределения катионов по спирали $\Delta E_i^@$ от её длины. Пунктиром отмечена величина $\Delta E_i^@$ при $x_{in} = 0.5$ (равномерное распределение катионов по спирали слоя состава $Mg_{1.5}Ni_{1.5}Si_2O_5(OH)_4$).

Автор выражает глубокую признательность коллективу лаборатории новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе, научной группе «химического конструирования материалов», а также Виктору Владимировичу Гусарову.

[1] Красилин А.А., Гусаров В.В. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42, № 2. С. 1–8.

[2] Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. – М. : Наука, 1977. – 251 с.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ
С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

¹Леонидов И.А., ¹Константинова Е.И., ¹Литвинов В.А., ^{1,2}Рыжков М.А., ¹Коряков А.Д.
¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
²УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: leonidov@imp.uran.ru

В докладе представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств новых манганитов $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ln}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Lu}$). Образцы были синтезированы на воздухе с использованием цитратно-нитратного метода получения прекурсоров. Изучены особенности их перовскитоподобной структуры. Показано, что при комнатной температуре составы в интервале $0 \leq x \leq 0.15$ имеют ромбическую структуру (пр. гр. $Pbnm$), при $x = 0.2$ формируется тетрагональная структура (пр. гр. $I4/mcm$). Увеличение объема элементарной ячейки с ростом содержания лантаноида объясняется увеличением концентрации ионов Mn^{3+} , радиус которых больше, чем у ионов Mn^{4+} . Увеличение параметра c и уменьшение параметра a в составе с тетрагональной структурой вызвано кооперативным эффектом Яна-Теллера, в результате которого происходит растяжение октаэдров MnO_6 вдоль оси c и их сжатие в плоскости ab .

Проведено изучение электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S), теплопроводности (κ), термического расширения и кислородной нестехиометрии (δ) в зависимости от температуры, концентрации ионов Mn^{3+} , образующихся при замещении ионов кальция ионами Ln^{3+} и при образовании вакансий в кислородной подрешётке. Температурно-активированный характер электропроводности в координатах

$\log(\sigma T) - T^{-1}$ согласуется с адиабатическим механизмом переноса поляронов малого радиуса. Рост энергии активации электропроводности объясняется увеличением длины прыжков электронов в результате расширения кристаллической решетки при увеличении концентрации ионов Mn^{3+} .

Отрицательный знак коэффициента Зеебека подтверждает n -тип носителей заряда в $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ln}_y\text{MnO}_{3-\delta}$. Увеличение абсолютных значений S с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} за счет их диспропорционирования на ионы Mn^{2+} и Mn^{4+} . На основе теоретического анализа экспериментальных зависимостей $S(T)$ и $\sigma(T)$ рассчитаны константы равновесия реакции диспропорционирования, концентрации и подвижности носителей заряда. Показано, что увеличение концентрации Ян-Теллеровских ионов Mn^{3+} приводит к увеличению энтальпии диспропорционирования (ΔH_D). Такое изменение ΔH_D объясняется увеличением энергетической щели между z^2 - и x^2-y^2 -компонентами e_g -состояний $3d$ -электронов ионов Mn^{3+} . Значения ΔH_D в $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ln}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ существенно меньше, чем в LaMnO_3 (870 мэВ [1]) с большим количеством октаэдров Mn^{3+}O_6 [2]. Значения подвижности носителей заряда варьируются в интервале $0.2 - 0.8 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ и согласуются с моделью адиабатических поляронов малого радиуса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00343).

[1] Kuo J.H., Anderson H.U., Sparlin D.M. // J. Solid State Chem. 1989. V. 83. P. 52–60.

[2] Moskvina A.S. // Phys. Rev. B. 2009. V. 79. P. 115102.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ ¹Меренцов А.И., ¹Постников М.С., ²Волегов А.С., ¹Титов А.Н.¹ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137²Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

e-mail: merentsov.ai@imp.uran.ru

Мультиферроики представляют собой соединения, в которых ферромагнитное упорядочением сосуществует с сегнетоэлектрическим [1]. Интерес к таким соединениям вызван, в частности, тем, что воздействие на одну из подсистем (магнитную или электрическую) приводит к изменению состояния второй подсистемы. Соединение CuCrSe_2 интересно благодаря высокой термоэлектрической эффективности [2, 3], однако, температура магнитоэлектрического перехода составляет в нём всего 37.5 К [4], что делает материал непригодным для практического применения. Предполагается, что повышение температуры перехода в подобного рода материалах возможно при замещении хрома цирконием.

Нами были синтезированы однофазные материалы $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ ($x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) с нецентросимметричной структурой $R\bar{3}m$, в которой атомы меди занимают один из наборов тетра-позиций в пространстве Se-Cr-Se , создавая возможность формирование сегнетоэлектрического упорядочения. На поликристаллических образцах стандартным двухзондовым методом измерены температурные зависимости электросопротивления в интервале температур 77 – 330 К. Изменения температурных зависимостей магнитной восприимчивости проводились на тех же поликристаллических образцах в интервале температур 4 – 300 К в поле 100 Э в ZFC (охлаждение без поля) и FC (охлаждение в поле) режимах, петли гистерезиса снимались при температурах 4.5 К, 50 К и 150 К в интервале полей от -70 до 70 кЭ.

Обнаружено, что соединения демонстрируют преимущественно активационный тип температурной зависимости электросопротивления, который может быть обусловлен как активацией через энергетическую щель, так и прыжковым механизмом проводимости. Величина удельного электросопротивления в целом уменьшается с увеличением содержания циркония. Наличие двух максимумов ($T = 158$ К и $T = 287$ К) на температурной зависимости сопротивления соединения с $x = 0.05$ никак не коррелирует с поведением магнитной подсистемы и нуждается в дополнительном объяснении. Уменьшение содержания хрома и увеличение содержания циркония приводит к увеличению эффективного магнитного момента и, как и предполагалось, к увеличению температуры ферромагнитного перехода до 115 К в соединения с $x = 0.3$. Величина эффективного магнитного момента для $x = 0.3$ соответствует чисто спиновому моменту Cr^{3+} . При температурах ниже 30 К в соединениях сосуществуют ферромагнитное и антиферромагнитное упорядочение.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00361).

- [1] Fiebig M., Lottermoser T., Meier D. and Trassin M. // Nat. Rev. Mater. 2016. V. 1, 16046.
- [2] Yan Y., Guo L., Zhang Z. et al. // Scripta Mater. 2017. V. 127. P. 127–31.
- [3] Bhattacharya S., Basu R., Bhatt R. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. 11289.
- [4] Niedziela J.L., Bansal D., May A.F. et al. // Nat. Phys. 2019. V. 15. 73–8.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ – ПРОПИЛАЦЕТАТ – ВОДА ПРИ 313.15 К

Мисиков Г.Х., Самаров А.А., Тойкка М.А., Тойкка А.М.
СПбГУ, Университетская наб., д. 7-9, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: st062450@student.spbu.ru, zakgeor@list.ru

Настоящая работа посвящена изучению термодинамических особенностей фазового поведения сложных систем с возможной химической реакцией. Выбор конкретного объекта исследования продиктован в первую очередь наличием определённой базы экспериментальных данных (главным образом концентрационных и в гораздо меньшем объёме – термодинамических), требующих обобщения, дальнейшего развития и физико-химического анализа [1–3]. На фоне явного недостатка информации о калорических свойствах системы исследование равновесий-жидкость пар является необходимым для дополнения общей термодинамической картины.

В данной работе мы представляем результаты исследования равновесий жидкость-пар в четверной системе уксусная кислота – пропиловый спирт – пропилацетат – вода, а также её тройных и бинарных подсистемах при 313.15 К.

Составы сосуществующих жидкой и паровой фаз, а также давление равновесных паров определяли с помощью модифицированного циркуляционного эбулиометра конструкции Свентославского с насосом Коттреля и возможностью отбора жидкой и паровой фаз.

На основе полученных данных были построены фазовые диаграммы (Рис. 1) и рассчитаны значения активностей компонентов и избыточной энергии Гиббса (Рис.2) в приближении идеального ассоциированного пара (для уксусной кислоты), пары остальных компонентов считались идеальными.

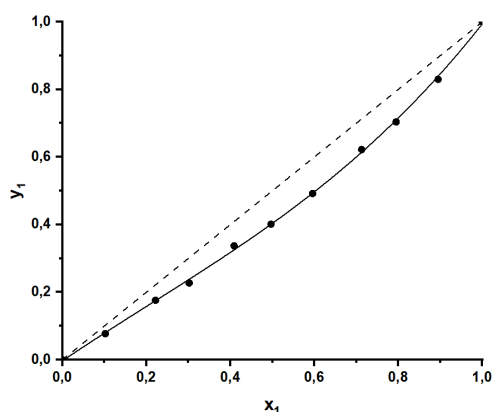


Рис. 1. Диаграмма состав-состав системы уксусная кислота (1) – вода (2) при 313.15 К.

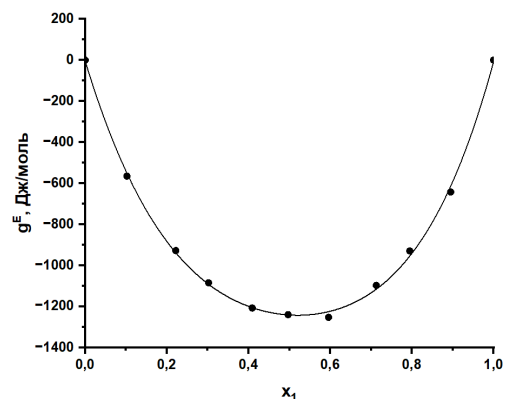


Рис. 2. Избыточная энергия Гиббса системы уксусная кислота (1) – вода (2) при 313.15 К.

Экспериментальные данные сопоставляли с имеющейся литературной информацией и модельными расчётами (UNIFAC, NRTL).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00038).

- [1] Toikka M., Samarov A., Toikka A. //Fluid Phase Equilibria. 2014. V. 375. P. 67–72.
[2] Кочербитов В.В., Тойкка А.М. //ЖПХ. 1999. Т. 72, № 10. С. 1615-1617.
[3] Кочербитов В.В., Тойкка А.М. //ЖПХ. 1997. Т. 70, № 11. С. 1777-1781.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ В ИНТЕРВАЛЕ 1,9–200 К

Мусихин А.Е., Миллер Е.Ф.

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

e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов представляют собой перспективный материал болометрического детектора для поиска редких событий, особенно для поиска безнейтринного двойного бета-распада, благодаря их химической, термической и радиационной стойкости, а также их уникальным оптическим свойствам [1]. Несмотря на широкий фронт исследования этих объектов, их теплоемкость, особенно в области низких температур, зачастую исследована не полностью, а значения термодинамических функций при стандартных температурах требует уточнения. Так, для дивольфрамата натрия в литературе представлены экспериментальные данные о теплоемкости в интервале 53–296 К [2] и о приращении энтальпии в интервале 273–978 К [3], температура плавления составляет 1004 К [4]. Данные о теплоемкости и термодинамических функциях ниже 53 К экспериментально не исследовались. В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования теплоемкости $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ методом релаксационной калориметрии в интервале 1,9–200 К, а также вычислены термодинамические функции.

Для исследования методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры был выращен монокристалл $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$, более подробно детали синтеза представлены в работе [5]. Из полученного кристалла был изготовлен прямоугольный образец размером 2,0x2,0 мм. Измерения теплоемкости $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ при постоянном давлении в интервале 1,9–200 К осуществлялись на установке для исследования физических свойств материалов PPM-9 (Quantum Design, США) релаксационным методом в режиме нагревания платформы с образцом в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ. Для лучшего контакта образца с платформой использовалась низкотемпературная паста Arizon-N. Для учета вклада теплопроводящей пасты предварительно измерялась теплоемкость платформы с нанесенной пастой в заданном интервале температур. Затем образец помещался на платформу и измерялась общая теплоемкость. В результате теплоемкость образца была получена путем вычитания теплоемкости платформы с пастой из общей теплоемкости. Относительная неопределенность измерений составляет менее 2%, и величина ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения [6].

Полученная температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ находится в согласии с данными адиабатической калориметрии [2] в пределах экспериментальной неопределенности. На основе совместного рассмотрения полученных в настоящей работе данных и данных [2–3] были рассчитаны уточненные значения термодинамических функций в интервале 0–1000 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-79-00070).

[1] Nagorny S., Rusconi C. et al. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A. 2020. V. 977. 164160.

[2] Weller W.W., Kelley K.K. // US Bur. Mines. 1963. Report No. 6191.

[3] Liu S., Chen Q., Zhang P. // Thermochem. Acta. 2001. V. 371. P. 7–11.

[4] Nolte G., Kordes E. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1969. V. 371. P. 149–155.

[5] Григорьева В.Д., Шлегель В.Н. // XV симп. с междунар. участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

[6] Lashley J.C., Hundley M.F. et al. // Cryogenics. 2003. V. 43. P. 369–378.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Нагриманов Р.Н., Бузюров А.В., Саматов А.А., Соломонов Б.Н.
Казанский федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420000
e-mail: Rnagrimanov@gmail.com

Энтальпия испарения/сублимации являются важным параметром для изучения энергии межмолекулярных взаимодействий, растворимости, определения летучести загрязняющих веществ [1]. Экспериментальное определение энтальпии испарения/сублимации может быть затруднено такими свойствами изучаемых соединений, как: высокая реакционная способность, сложность получения соединений высокой чистоты и др. Для этих случаев разрабатываются эмпирические методы расчета на основе зависимости «структура-свойство», позволяющие рассчитывать энтальпию парообразования по конструктивным параметрам без значительных материальных и финансовых затрат. В последние десятилетия было предложено множество различных аддитивных процедур расчета. В данной работе мы покажем ограничения схемы расчета энтальпии парообразования. Одним из таких ограничений является различный вклад метиленовых групп в энтальпию парообразования различных гомологических рядов. С другой стороны, при аналогичном анализе видно, что вклад метиленовой группы в энтальпию сольватации для разных гомологических рядов одинаков. Таким образом, использование энтальпии сольватации для создания аддитивной схемы методологически правильно. В данной работе исследуются причины этих явлений и обнаруживаются закономерности, объясняющие наблюдаемые различия не только для молекулярных, но и для ионных жидкостей. Эти закономерности позволили предложить метод определения энтальпий парообразования молекулярных и ионных жидкостей при 298,15 К. Кроме того, эти закономерности позволили предсказать теплоты растворения алканов в молекулярных и ионных жидкостях. Сравнение полученных в настоящей работе энтальпий парообразования и растворения с литературными данными показало высокую точность предложенного подхода для различных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00253).

[1] S.P. Verevkin, Phase Changes in Pure Component Systems: Liquids and Gases, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 6-30.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ
В СИСТЕМЕ $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{AlCl}_3$**

Нестеров А.В., Успенская И.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, улица Ленинские горы, 1, Москва, 119234

e-mail: nesterov@td.chem.msu.ru

Создание баз термодинамических свойств и термодинамических моделей веществ, пополнение их новыми или более надежными данными, применение новых методов термодинамического моделирования сложных многокомпонентных систем является в настоящее время одним из наиболее востребованных и активно развивающихся направлений в области теоретического материаловедения. Традиционно при моделировании многокомпонентных систем используют принцип последовательного возрастания размерности задачи, когда изначально определяются бинарные параметры взаимодействия, проверяется возможность описания на их основе систем большей компонентности и вводятся, при необходимости, параметры более высокого порядка.

Целью настоящей работы стало построение термодинамических моделей фаз и расчет фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{AlCl}_3$.

Подсистемы, содержащие только соли щелочных металлов, исследованы достаточно подробно; для систем с солями алюминия данные фрагментарны. В настоящей работе получены новые данные о свойствах кристаллогидрата $\text{AlCl}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, недавно обнаруженного в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{AlCl}_3$ [1]. Методом ДСК (NETZSCH 204F1 Phoenix) установлено, что этот кристаллогидрат плавится инконгруентно с образованием шестиводного кристаллогидрата при $T_{\text{пер}} = -15.1 \pm 0.4^\circ\text{C}$. Впервые исследованы термодинамические свойства жидкой фазы в тройных подсистемах $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{AlCl}_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl} - \text{AlCl}_3$ – жидкость-пар и жидкость-твёрдое использована модель Питцера-Симонсона-Клегга (ПСК) [2-3], которая представляет собой дальнейшее усовершенствование модели Питцера с учётом расширенного вклада Дебай-Хюккеля для дальнедействующих взаимодействий AlCl_3 : по результатам измерения точки росы на приборе AQUALAB 4TE определена активность воды при 25 и 50°C.

Для описания фазовых равновесий и трёхпараметрического ряда Маргулеса – для близкодействующих.

Параметры модели для бинарных подсистем $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{KCl}$ взяты из литературы [4]. Параметры модели для подсистемы $\text{H}_2\text{O} - \text{AlCl}_3$ оценивали с использованием данных по давлению пара, теплоемкости жидкости, температурам замерзания раствора и растворимости кристаллогидратов хлорида алюминия. На основе бинарных параметров модели ПСК с добавлением параметров тройного взаимодействия удалось описать термодинамические свойства растворов и растворимость твердых фаз в тройных подсистемах $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{AlCl}_3$ в широком диапазоне концентраций и температур.

Результаты данной работы могут быть использованы в дальнейшем при построении моделей других многокомпонентных систем, содержащих хлорид алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-13-00138).

[1] Schmidt H., Hennings E., Voigt W. //Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem. 2014. V. 70. № 9. P. 882–888.

[2] Clegg S.L., Pitzer K.S. //J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 8. P. 3513-3520.

[3] Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. //J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 23. P. 9470–9479.

[4] Li D., Zeng D., Yin X. et al. //Calphad. 2016. V. 53. P. 78–89.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ C/ZrB₂-SiC КОМПОЗИТОВ

^{1,2}Орбант Р.А., ^{1,2}Уткин А.В., ¹Голосов М.А., ¹Баннх Д.А., ¹Бакланова Н.И.

¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: r.kudryakov@g.nsu.ru

Керамика на основе ZrB₂ в настоящее время интенсивно исследуется для экстремальных приложений благодаря ее высокой температуре плавления, теплопроводности, химической стабильности и относительно невысокому удельному весу. Введение второго компонента – SiC, позволяет улучшить механическую прочность, трещиностойкость и окислительную устойчивость керамики из ZrB₂ за счет образования стеклообразного боросиликатного слоя при окислении. Не смотря на свои преимущества, слабым местом такой керамики остается ее хрупкость. Повысить механическую прочность керамики ZrB₂-SiC и изменить характер разрушения на квази-пластичный можно путем введения армирующей фазы.

В настоящее время ведутся исследования по введению армирующих компонентов в керамику ZrB₂-SiC, таких как нанотрубки, вискеры, дискретное или непрерывное волокно. В лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН ведутся работы по разработке нового метода формирования композитов с ZrB₂-SiC матрицей, армированных непрерывным волокном, включающего этап получения промежуточных предкерамических лент (препрегов). Ключевой стадией данного метода является жидкофазное силицирование, приводящее к формированию матрицы посредством взаимодействия углеродсодержащей матрицы с расплавом кремния.

Процесс жидкофазного силицирования проводится при высоких температурах (1500-1600°C), из-за чего происходит деградация физико-механических свойств углеродного волокна в виду их контакта с расплавом кремния. Снижение температуры проведения жидкофазного силицирования позволяет уменьшить деградацию углеродного волокна и может быть осуществлено путем введения в силицирующий агент (кремний) дополнительного компонента, снижающего температуру его плавления. Одним из перспективных компонентов, снижающих температуру плавления кремния, можно считать иттрий. Согласно фазовой диаграмме системы Si-Y, при содержании в кремнии 18 ат. % иттрия образуется легкоплавкая эвтектика (T_{пл}~1240°C).

Целью данной работы являлась разработка нового подхода к снижению температуры проведения жидкофазного силицирования при формировании композитов C/ZrB₂-SiC методом предкерамических лент (препрегов) посредством введения иттрия в силицирующий агент. Для решения поставленной цели требовалось предсказать поведение системы при введении иттрия в силицирующую смесь. Для этого было проведено термодинамическое моделирование систем C-Si-Zr-B и C-Si-Zr-B-Y с помощью прикладной программы БнД СМЭТ (ИНХ СО РАН) [1]. Показано, что добавление иттрия является эффективным подходом для снижения температуры проведения жидкофазного силицирования. Что позволяет упростить и оптимизировать получение композитов C/ZrB₂-SiC методом препрегов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-19-00212)

[1] Фундаментальные основы процессов химического осаждения пленок и структур для нанoeлектроники / под ред. Т.П. Смирновой. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2013. – 176 с.

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ
ПАРАМЕТРАМИ ПОРЯДКА:
ПОСТРОЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ
МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ОСОБЕННОСТЕЙ**

Павлов С.В.

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

e-mail: swcusp@mail.ru

Соединения с кристаллической структурой типа эльпасолита $A^+2B^{3+}C^+Hal_6$ (A и C – одновалентные металлы; B – трехвалентные металлы; Hal – F, Cl, Br, I) с пространственной группой Fm3m имеют широкое практическое применение в качестве лазерных [1], магнитных [2] и полупроводниковых материалов. Большинство кристаллов семейства испытывают последовательные фазовые переходы в тетрагональную, а затем в орторомбическую или моноклинную сингонии. Теоретико-групповой анализ показывает [3], что фазовые переходы индуцируются по неприводимым представлениям высокосимметричной фазы Г-точки и X-точки зоны Бриллюэна с волновыми векторами $\mathbf{k}_{11} = 0$ и $\mathbf{k}_{10} = (\mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2)/2$ соответственно.

В качестве примера рассмотрим последовательность фазовых переходов $Fm3m \rightarrow I4/m \rightarrow P2_1/c$ для описания аномалий физических свойств в кристалле Cs_2RbDyF_6 . С точки зрения феноменологической теории неравновесный термодинамический потенциал в этом случае зависит от трех базисных инвариантов: $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$, $I_2 = (\eta_1 \eta_2)^2$, $I_3 = \xi^2$, (η_1, η_2) – двухкомпонентный параметр порядка, ξ – однокомпонентный параметр порядка. Разложение термодинамического потенциала в ряд по степеням параметров порядка нужно проводить с использованием методов теории особенностей (теории катастроф). Обоснование такого подхода изложено в [4]. При этом исходными данными являются только набор базисных инвариантов и число управляющих параметров, зависящих от внешних условий: температуры, давления, химпотенциалов примесей, концентрационного состава твердых растворов и т.д. Преимущество этого метода также в том, что становится возможной классификация феноменологических моделей по числу управляющих параметров. Модель с двумя управляющими параметрами имеет вид:

$$\Phi = a_1(\eta_1^2 + \eta_2^2) + a_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2 + b_1\xi^2 + b_2\xi^4 + \gamma_1\eta_1^2\eta_2^2 + \gamma_2(\eta_1^2 + \eta_2^2)\xi^2 + \gamma_3(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2\xi^2,$$

где a_1, b_1 – управляющие параметры, $a_2 > 0, b_2 > 0$ – практически не зависят от внешних условий и перенормировкой коэффициентов могут быть приняты равными единице, коэффициенты $\gamma_1 - \gamma_3$ не зависят от внешних условий, но определяют топологию фазовых диаграмм.

[1] Tanner P.A., Duan C.-K., Jia G., Cheng B.-M. // J. Solid State Chem. 2012. V. 188. P. 105.

[2] Sosman L.P., Yokaichiya F., Bordallo H.N. // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. № 14. P. 2210.

[3] Севрюков Р.Г., Сафонов И.Н., Молокеев М.С. и др. // Журнал СФУ. Математика и физика. 2016, 9(1), 108–118.

[4] Павлов С.В. Методы теории катастроф в феноменологии фазовых переходов. М. Инфра-М. 176 С.

ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ 4-5 ГРУПП: ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Полтарак П.А., Артемкина С.Б., Комаров В.Ю., Федоров В.Е.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: poltarak_pa@mail.ru

Халькогалогениды переходных металлов являются интересным классом неорганических соединений благодаря необычным свойствам кристаллической структуры. Они способны образовывать кластерные, квазиодномерные и квазидвумерные соединения. Кластерные халькогалогениды являются предшественниками для синтеза многих молекулярных и ионных соединений; низкоразмерные халькогалогениды интересны анизотропией физических свойств. На сегодняшний день соединениями с наиболее изученными структурами среди рассматриваемых являются халькогалогениды ниобия, в меньшей степени изучены халькогалогениды тантала. Халькогалогенидов ванадия и металлов 4-й группы практически не получено. Так же известны примеры работ, авторы которых, изучая халькогалогенидные системы, получали оксохалькогалогениды, однако попытки подобрать подходящие методики синтеза таких соединений не опубликованы.

В данной работе обсуждаются подходы к поиску и моделированию данных соединений квантово-химическими методами. Рассчитываются энтальпии образования гипотетических соединений, построенных на основе изовалентной замены атомов галогенов, халькогенов, металлов в уже известных соединениях. В работе рассчитаны энтальпии образования бинарных фаз, что позволяет оценить энергетику распада рассматриваемых халькогалогенидов и оксохалькогалогенидов на более простые соединения. Так же проведено сравнение рассчитанной энтальпии образования бинарных фаз с известными экспериментальными данными, что позволяет контролировать корректность расчетов.

В данной работе представлены расчеты следующих соединений:

1. NbQX, где Q = S, Se, Te; X = Cl, Br, I.
2. Ti₄OQ₈X₆, где Q = S, Se, Te; X = Cl, Br, I.
3. Единичных тройных и четверных, полученных экспериментально, соединений для оценки их стабильности (Ta₃Se₈Cl₆, Ti₄OSe₉I₄, Ti₄OSe₉Br₄).

Нами так же получены некоторые из рассматриваемых халькогалогенидов и оксохалькогалогенидов, обсуждаются их синтез и кристаллическая структура.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00274).

- [1] Poltarak P. A. et al. Inorganica Chimica Acta. 2019. v. 488. p. 285-291. doi: 10.1016/j.ica.2019.01.037.
[2] Poltarak P. et al. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2021. v. 647. i. 18. p. 1729-1734. doi: 10.1002/zaac.202100130.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЁВ $Zn(OH)_2$ - ZnO НА ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА СТЕКЛО - РАСТВОР АММИАКА - $Zn(II)$

Поляков Е.В., Максимова М.А., Кузнецова Ю.В., Булдакова Л.Ю., Волков И.В.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Обсуждаются результаты исследования термодинамики и механизма коллоидообразования частиц $Zn(OH)_2/ZnO$ в модельной замкнутой системе $Zn^{2+} - NH_{3,aq} - NH_{3,gas} - H^+ - OH^- - H_2O - N_{2,gas}$ (1), возникающей при синтезе наночастиц и плёнок оксида цинка методами химического осаждения в ванне (CBD). Показано, что движущей силой образования и роста $Zn(OH)_2/ZnO$ в изначально однородной системе (1) при 25°C является разница в химическом потенциале частиц при начальной температуре (ненасыщенная система) и температуре синтеза (пересыщенная система).

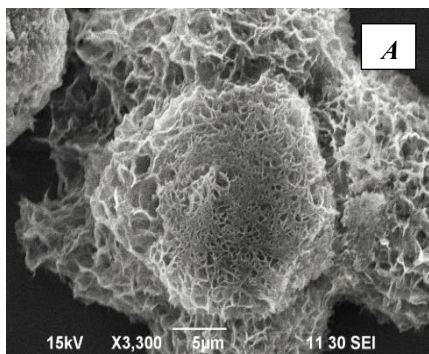
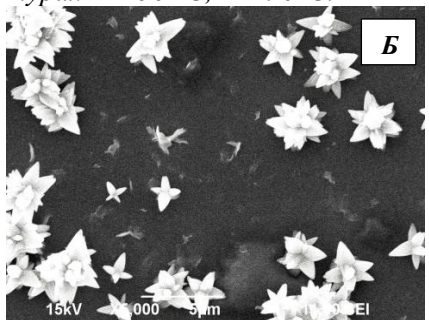


Рисунок. Микрофотографии плёнок (А) – $Zn(OH)_2$, (Б) – ZnO на стекле, полученных после 5 минут синтеза при температурах А – 50 °С, Б – 90°С.



Методами колебательной спектроскопии, рентгенофазового и химического анализа, рассеяния света и электрофореза найдено, что фазовое превращение $Zn(OH)_2$ в ZnO происходит в районе 85 - 90°C. Впервые установлена стадийность коллоидно-химического превращения ионных частиц $Zn(NH_3)_4^{2+}$ в поликристаллические агрегаты $Zn(OH)_2/ZnO$. Первая (быстрая) стадия этого процесса протекает в объёме раствора и локализуется на границе раздела «газ – раствор электролита» в результате образования, роста и удаления нанопузырьков растворённого газа. Показано, что взаимодействие положительно заряженных наночастиц $Zn(OH)_2$ с поверхностью более крупных отрицательно заряженных газовых нанопузырьков создаёт коллоидные агрегаты «пузырёк||плёнка гидроксидных наночастиц». При их коалесценции образуется ажурная пеноподобная структура коллоида в растворе и в плёнке на границах раздела на первом этапе синтеза. После термической дегазации реакционного раствора наступает вторая стадия процесса, включающая нуклеацию и ионно-молекулярный рост наночастиц $Zn(OH)_2/ZnO$ в пересыщенном растворе, их распределение между электролитом, стенкой реактора, воздушными интерфейсами. Рост плёнки на второй (медленной) стадии определяется разницей в поверхностных зарядах двойного электрического слоя границы раздела и поверхности поликристаллических коллоидных частиц и регулируется диффузией частиц к поверхностям раздела. На второй стадии в растворе и на границе раздела формируются столбчатые структуры $Zn(OH)_2/ZnO$ в виде объёмных звёзд с коническими гексагональными шипами (см. рисунок).

Работа выполнена по планам научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН 2023-2028 гг.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Zr}_y\text{Se}_2$ МЕТОДОМ ЭДС

Постников М.С., Суслов Е.А., Кузнецова А.Ю., Шкварин А.С.
ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137
e-mail: mspostnikov@imp.uran.ru

Мультиферроидные магнитоэлектрические материалы, которые одновременно проявляют сегнетоэлектричество и ферромагнетизм, в последнее время стимулировали резко возросшее количество исследовательских работ в связи с их научным интересом и значительными технологическими перспективами в новых многофункциональных устройствах.

Природные мультиферроидные однофазные соединения встречаются редко, и их магнитоэлектрические отклики либо относительно слабы, либо возникают при температурах, слишком низких для практического применения. В мультиферроидных материалах связующее взаимодействие между различными параметрами порядка может приводить к новым эффектам, таким как магнитоэлектрический МЭ-эффект.

Мультиферроики $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ имеет структуру близкую к структуре дельтафосфита. Но в отличие от дельтафосфита, где атомы Cu занимают центрально-симметричную октапозицию, в $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ атомы Cu занимают один из наборов тетра-позиций, смещённый вниз или вверх от середины межслоевого пространства. Это делает структуру $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ лишённой центра симметрии.

Образцы $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ синтезированы методом твердофазной реакции. Простые элементы взвешивались в нужных соотношениях и помещались в кварцевую ампулу откачанную до 10^{-5} Торр. Синтез $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ проводился при 1000°C , а синтез Cu_xZrSe_2 – при комнатной температуре из твердой матрицы ZrSe_2 и порошковой меди. Однофазность контролировали рентгенографически.

Электрохимические измерения были произведены в двухконтактных ячейках $\text{Cu}|\text{Cu}^+|\text{Cu}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Zr}_y\text{Se}_2$ с использованием потенциостата BTS-4000 при комнатной температуре.

Было определено, что замещение Cr^{3+} на Zr^{4+} в системе $\text{Cu}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Zr}_y\text{Se}_2$ приводит к увеличению разности потенциалов в интервале концентраций меди $0 < x < 0.5$. Установлены фазовые границы для систем Cu_xZrSe_2 и $\text{Cu}_x\text{Cr}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_2$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-13-00361).

ЛЕТУЧИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАГНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЁНОК MgF_2

^{1,2}Рихтер Э.А., ¹Макаренко А.М., ¹Сысоев С.В., ^{1,2}Шаяпов В.Р., ¹Викулова Е.С.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, 630090

e-mail: tarochic@gmail.com

Ввиду низкого показателя преломления и оптической прозрачности в УФ и видимой области, фторид магния востребован как материал для просветляющих покрытий. Перспективным способом их получения является химическое осаждение из газовой фазы с применением метал-органических соединений-прекурсоров (МОСVD).

В качестве таких соединений могут использоваться разнолигандные комплексы (РЛК) магния типа $[Mg(Q)_x(L)_2]$, где L – фторированный β-дикетонат-анион ($RCOCHCOR'$), Q – моно- или би-дентатный N-донорный лиганд. Варьируя Q и L, можно подобрать наиболее подходящий для осаждения прекурсор. Наличие фтора в составе лигандов не только повышает летучесть комплекса, но и позволяет обойтись без фторсодержащего со-реагента, что упрощает аппаратное оформление процесса.

В данной работе в качестве потенциальных прекурсоров впервые получены и исследованы РЛК с монодентатными лигандами (производными пиридина), $[Mg(Py)_2(hfac)_2]$ и $[Mg(4-MePy)_2(hfac)_2]$ ($hfac$: $R = R' = CF_3$). На примере РЛК с бидентатным N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамином, $[Mg(tmeda)(L)_2]$ (L = $hfac$ или $ofac$: $R = CF_3$, $R' = C_2F_5$) впервые изучено влияние фторированного заместителя на характеристики прекурсоров.

Термодинамическое моделирование при давлении 1, 10, 760 Торр, $T = 500-1400$ К, $n(O_2)/n(\text{прекурсор}) = 0-400$ (Рис.1) показывает возможность получения в кислородной атмосфере как чистого MgF_2 , так и смешанных фаз – $MgO + MgF_2$, $MgF_2 + C$. Повышение давления ведёт к повышению нижней границы образования оксидно-фторидной фазы и расширению области углеродного загрязнения.

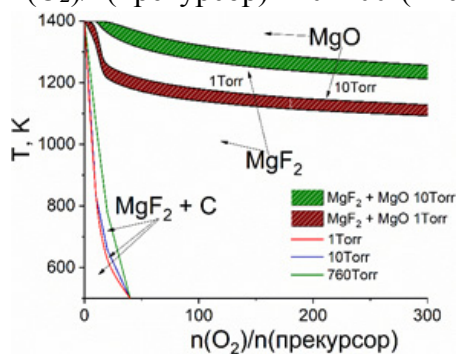


Рис.1. CVD-диаграмма системы $[Mg(4-MePy)_2(hfac)_2]$ -кислород.

Термические свойства комплексов изучались с помощью ТГА, ДСК. Давление насыщенных паров измерялось методом потока. Определены термодинамические параметры плавления и сублимации. Показано, что РЛК с производными пиридина имеют сопоставимое давление пара, примерно на 2 порядка меньше, чем у аналога с $tmeda$, однако на 2.5 порядка больше, чем у близкого по молярной массе комплекса с бипиридином. В комплексах $[Mg(tmeda)(L)_2]$, замена CF_3 -группы в L на C_2F_5 понижает летучесть (на 0.5 порядка).

Для наиболее летучего $[Mg(tmeda)(hfac)_2]$ проведены несколько серий МОСVD-экспериментов в проточном режиме на Si(100) и SiO₂ подложках. Установлено влияние температуры осаждения (400-550°C) и потока кислорода (0-10 л/ч) на толщину, коэффициенты преломления и пропускания и морфологию поверхности. Состав плёнок устанавливался методами ЭДА, РФЭС, КР-спектроскопии. Получены плёнки с зернистой морфологией, достигнуто пропускание 95-98% ($\lambda = 800-1500$ нм).

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-00252).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ni–Mo, Ni–W И Ni–Mo–W В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА

¹Руднева Ю.В., ²Бауман Ю.В., ¹Шубин Ю.В., ²Мишаков И.В., ¹Плюснин П.Е.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

e-mail: rudneva@niic.nsc.ru

Последние десятилетия растущую актуальность приобретает задача переработки высокотоксичных хлорорганических отходов, накапливающихся в промышленности. Утилизация таких отходов представляет непростую проблему в силу высокой химической стойкости большинства соединений. Одним из перспективных вариантов решения проблемы является метод термического разложения хлоруглеводородов в присутствии сплавных катализаторов на основе никеля с различными металлами (Co, Cu, Cr, Fe и др.). Ранее было показано, что в реакции разложения 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) – основного компонента отходов производства винилхлорида – такие катализаторы демонстрируют высокую каталитическую производительность [1, 2]. По результатам проведенных исследований определено научное направление, задачами которого является поиск наиболее активных сплавов и изучение механизма протекания каталитической реакции разложения ДХЭ.

Предполагается, что процесс каталитического разложения хлоруглеводородов на никелевых сплавах (Ni–M) протекает по механизму карбидного цикла [3]. Подтверждение этой гипотезы путем исследования превращений катализаторов Ni–M в ходе модельной реакции разложения ДХЭ является актуальной фундаментальной задачей.

В рамках решения такой задачи изучены превращения перспективных катализаторов на основе сплавов Ni–Mo, Ni–W, Ni–Mo–W в процессе разложения ДХЭ. Проведено исследование методом РФА серии образцов сплавов, отобранных из реактора через разные промежутки времени после начала каталитического эксперимента. Полученные результаты демонстрируют обеднение сплава Ni–Mo по молибдену в ходе реакции. В случае сплавов Ni–W, Ni–Mo–W, при времени реакции > 40 мин, впервые наблюдается образование фазы со структурой стехиометрического карбида Ni₃C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00414).

[1] Бауман, Ю.И., Мишаков, И.В., Ведягин, А.А. и др. //Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 18–24.

[2] Бауман, Ю.И., Лысакова, А.С., Руднев, А.В. и др. //Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9, № 7–8. С. 31–35.

[3] Чесноков В.В., Буянов, Р.А. //Успехи химии. 2000. Т. 69, № 7. С. 675–692.

**USING THE QUANTUM CHEMICAL APPROACH
IN THE GROUP CONTRIBUTION METHOD TO PREDICT
THE ENTHALPIE OF FORMATION OF C-H-O COMPOUNDS AT 298.15 K**

^{1,2}Samarov A.A., ^{2,3}Verevkin S.P.

¹SPbU, 7-9 Universitetskaya Embankment, Saint Petersburg, 198504

²SSTU, Molodogvardeyskaya street 244, Samara, 443100

³University of Rostock, Dr-Lorenz-Weg 2, Rostock, 18059

e-mail: samarov@yandex.ru

With the development of experimental methods and computational chemistry in recent years, significant progress has been made in developing a reliable thermodynamic database for a large set of substances. However, there are many compounds for which reliable thermodynamic data are not available or are incorrect. Since experimental measurements of thermochemical data are often difficult and expensive, theoretical methods do not lose their relevance to this day. They can be conditionally divided into two categories: methods of group additivity (empirical) and quantum-chemical methods.

Despite their empirical nature, group additivity methods continue to be a powerful and relatively accurate method for evaluating the thermodynamic properties of chemical compounds even at the present time, when serious computing power is available. Benson's additive scheme is very convenient and works well for simple compounds, provided that the appropriate parameters are available and deformations and other intramolecular interactions can be ignored or adequately handled (have appropriate additional corrections). This means that Benson's approach often has difficulty with polyfunctional, cyclic, or polycyclic molecules. In this paper, we propose an efficient approach that combines quantum chemical calculations and the method of group contributions. This approach uses quantum-chemical calculations to take into account additional non-additive effects and interactions, and a set of parameters similar to the main Benson parameters that characterize the additive part of the enthalpy of formation of compounds. We have tested this approach on several classes of compounds: alkanes, cycloalkanes, alcohols, ketones, and aromatic hydrocarbons. The average absolute deviation for all analyzed substances did not exceed 1.8 kJ/mol.

The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. AAAA-A12-1111100072- 9) and with the support of the Committee for Science and Higher Education of the Government of St. Petersburg.

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ(III)
С ФТОРИРОВАННЫМИ β -ДИКЕТОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

^{1,2}Сартакова А.В., ¹Сысоев С.В., ¹Макаренко А.М., ¹Жерикова К.В., ¹Курастьева Н.В.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 6630090

a.sartakova@g.nsu.ru

Комплексы скандия(III) с β -дикетонатными лигандами находят применение в качестве прекурсоров в процессах химического осаждения из газовой фазы (MOCVD) для получения функциональных плёночных материалов. Зачастую отдают предпочтение фторированным комплексам из-за их большей летучести и легкоплавкости. Характеристики конечных плёнок во многом зависят от термических свойств прекурсора, которые определяются его строением. Данная работа посвящена поиску и исследованию новых прекурсоров.

Нами получены комплексы скандия(III) со следующими β -дикетонатными ($R_1COCHCOR_2^-$) лигандами: бензоилтрифтоацетонат ($R_1 = CF_3$, $R_2 = Ph$), дифторацетилацетонат ($R_1 = CHF_2$, $R_2 = CH_3$), пентафторгександионат ($R_1 = CF_2CF_3$, $R_2 = CH_3$), гептафторгептандионат ($R_1 = CF_2CF_2CF_3$, $R_2 = CH_3$), трифторгександионат ($R_1 = CH_2CH_3$, $R_2 = CF_3$), трифторметилгександионат ($R_1 = ^iPr$, $R_2 = CF_3$) по разработанным методикам. Все соединения, кроме первого, являются новыми. Комплексы охарактеризованы с помощью элементного анализа, ПМР-спектроскопии и РФА. Кристаллические структуры установлены методом РСА.

Термические свойства исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) определили температуру плавления (согласующуюся с данными, полученными с помощью ДТА и визуального наблюдения) и термодинамические характеристики (энтальпии и энтропии) процесса.

Температурные зависимости давления насыщенных паров определили методом потока (транспирации) по всем комплексам и статическим методом с мембранным нуль-манометром по наиболее летучим из них. Рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпии, энтропии, теплоёмкости) парообразования при середине температурного интервала.

Методом термодинамического моделирования рассчитаны CVD-диаграммы, позволяющие определить равновесный фазовый состав продуктов при разных температурах, составах реакционного газа и рабочих давлениях для некоторых из соединений скандия(III). Показана возможность получения как фторидной, так и оксидной скандийсодержащих фаз.

Результаты формируют основу для выбора прекурсора и определения оптимальных условий осаждения скандийсодержащих покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и правительства Новосибирской области (грант № 22-23-20182).

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МАКРОМОЛЕКУЛ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ 5–600 К

¹Смирнова Н.Н., ¹Маркин А.В., ²Шифрина З.Б.

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603022

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119334

E-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Одним из перспективных и быстро развивающихся направлений современной химии является получение и исследование композитов. Композиты представляют собой искусственно созданный неоднородный сплошной материал, состоящий из двух или более компонентов. Наиболее перспективными для конструкционных материалов в настоящее время считаются полимерные нанокompозиты.

Несмотря на разнообразие получаемых нанокompозитов, данные, посвященные изучению их термодинамических свойств в широком интервале температур, немногочисленны. В настоящей работе методами прецизионной адиабатической вакуумной и динамической калориметрии изучены теплоемкость, температуры и энтальпии физических превращений полифенилхиноксалина (ПФХ) и его композитов на основе наночастиц оксида железа(III) и оксида цинка, а также композиции на основе полипиридилфениленового дендрона третьей генерации, декорированного по периферии додецильными группами, и наночастиц CdS (НКCdS) в области температур 5–(480–600) К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции [$C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$] для области от $T \rightarrow 0$ до 600 К для всех изученных материалов. Экспериментальные значения низкотемпературной теплоемкости обработаны на основе теории теплоемкости твердых тел Дебая и ее мультифрактального обобщения. Проведено сравнение термодинамических свойств композитов с аддитивными смесями составляющих их соединений. На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости композиции НКCdS, а также аддитивная теплоемкость ее составляющих.

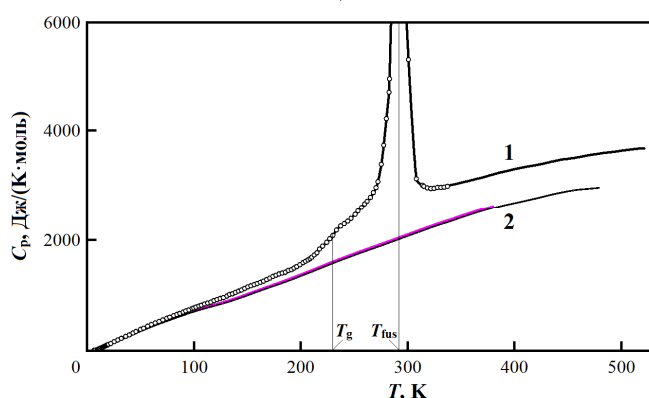


Рис. 1. Теплоемкость:
1 – нанокompозиции НКCdS;
2 – механической смеси
дендрон (34%) + CdS (66%);
 T_g – температура стеклования;
 T_{fus} – температура плавления.

В работе показано влияние наночастиц на свойства изученных макромолекул, участвующих в композиции в качестве матрицы. Значения теплоемкости нанокompозиций выше, чем аддитивной смеси их составляющих. Наночастицы в композите могут влиять также и на фазовое состояние макромолекул.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0024).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ

Смирнов А.А., Голикова А.Д., Тойкка М.А.

ИХ СПбГУ, Университетский просп., 26, Санкт-Петербург, 198504

e-mail: a.a.smirnov97@yandex.ru

Зеленая химия становится все более актуальным аспектом в науке и химической технологии в связи с вредоносным влиянием производства на окружающую среду, а также с неизбежным истощением природных ресурсов. Дальнейшее развитие науки направлено на поиск и внедрение новых альтернативных методик производства, растворителей, топлив и т. п. Одной из таких экологичных альтернатив летучим органическим растворителям и ионным жидкостям являются глубокие эвтектические растворители (ГЭР) [1-2].

В текущей работе была исследована эффективность разделения смесей спирт – сложный эфир с помощью различных ГЭР. Данное исследование поможет более эффективно оптимизировать процессы разделения азеотропных смесей. Было проведено исследование фазового равновесия жидкость-жидкость в серии систем спирт – сложный эфир – ГЭР. А именно в системах этанол – этилформиат – ГЭР, 1-пропанол – 1-пропилформиат – ГЭР и 1-бутанол – 1-бутилформиат – ГЭР. Было исследовано фазовое равновесие в системах с 4 различными ГЭР: ChCl/Gl, ChCl/EG, ChCl/Glu, ChCl/Ur, где ChCl – хлорид холина, Gl – глицерин, EG – этиленгликоль, Glu – глутаровая кислота, Ur – мочевины. Эксперимент проводился при 20 и 40°C и атмосферном давлении. Составы равновесных сосуществующих фаз анализировали методом ¹H ЯМР спектроскопии.

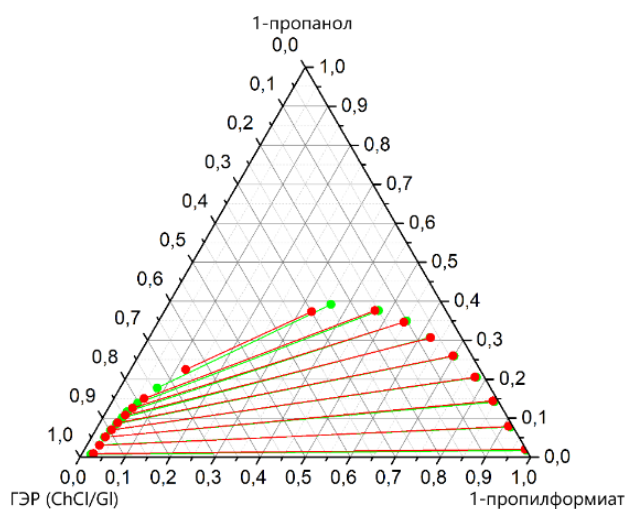


Рис. 1. Фазовое равновесие в системе 1-пропанол – 1-пропилформиат – ГЭР (ChCl/Gl) при 20 (●) и 40 (●) °C.

По полученным экспериментальным данным были построены фазовые диаграммы. Пример диаграммы для системы 1-пропанол – 1-пропилформиат – ГЭР (ChCl/Gl) представлен на Рис. 1. По полученным данным были рассчитаны коэффициенты распределения спиртов и эфиров, а также показания селективности. На основании этих данных были сделаны выводы об эффективности разделения изученных систем спирт – сложный эфир с помощью выбранных глубоких эвтектических растворителей.

Работа выполнена при финансовой гранта Президента РФ (№ МК-3520.2022.1.3).

[1] Oliveira M. et al. // Chemosphere. 2016. Т. 147. С. 460-466.

[2] Dai Y., van Spronsen J., Witkamp G. et al. // Analytica Chimica Acta. 2013. Т. 766. С. 61-68.

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ АДСОРБЕРА-ТЕПЛООБМЕННИКА ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОТЫ

Стрелова С.В., Грекова А.Д., Соловьева М.В., Токарев М.М.
ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
e-mail: grekova.alexandra@gmail.com

Адсорбционное запасание теплоты – перспективная экологически чистая технология энергосбережения. В основе данной технологии лежит принцип обратимого процесса сорбции-десорбции паров рабочей жидкости пористым адсорбентом. Эффективность и мощность теплоаккумулятора зависят от организации адсорбера-теплообменника (АТО). Одним из важнейших параметров этого конструктивного элемента является обобщенный коэффициент теплопередачи между теплоносителем и сорбентом (U). Этот коэффициент зависит от геометрии теплообменника и теплообмена между металлом и сорбентом.

Для оценки обобщенного коэффициента теплопередачи АТО необходимо знать коэффициенты теплоотдачи α между сорбентом и АТО в условиях цикла. Коэффициенты теплоотдачи для стадии регенерации сорбента были измерены для монослоя перспективного сорбента LiCl/SiO_2 [1] в условиях цикла суточного запасания теплоты: $T_{\text{кон}} = 15^\circ\text{C}$ (температура окружающей среды днем – стадия запасания тепла), $T_{\text{исп}} = 5^\circ\text{C}$ (температура окружающей среды ночью – стадия высвобождения тепла), $T_{\text{рег}} = 80^\circ\text{C}$ (температура, которую можно получить с помощью простейшего солнечного коллектора) и $T_{\text{адс}} = 30^\circ\text{C}$ (температура, требуемая для реализации систем типа «теплый пол»). Коэффициент α определяли для двух размеров гранул сорбента: 0.4-0.5 и 0.2-0.25 мм. Гранулы размером 0.4-0.5 мм приготовлены на основе силикагеля, производимого промышленностью. Меньшие гранулы были исследованы, чтобы количественно оценить, какого выигрыша можно теоретически добиться при измельчении сорбента в два раза. Измерение коэффициентов α проводили методом Большого скачка температуры [2] (Рис. 1).

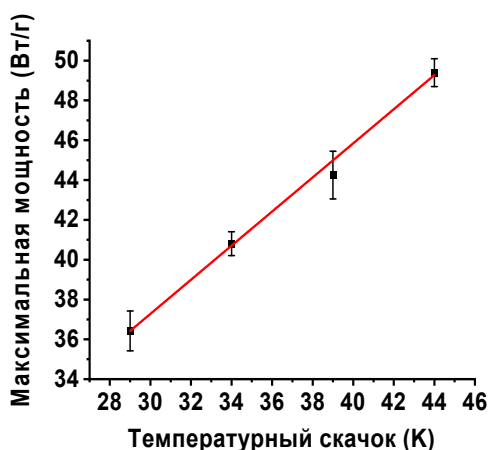


Рис. 1. Зависимость максимальной мощности от скачка температуры для гранул размером 0.4-0.5 мм

Экспериментально измеренные коэффициенты теплоотдачи α металл-сорбент в условиях суточного цикла аккумуляции тепла для гранул LiCl/SiO_2 различного размера составили: $\alpha = 165 \pm 5 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ для зерен 0.2-0.25 мм, $\alpha = 130 \pm 5 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$ для 0.4-0.5 мм. С учетом полученных коэффициентов теплоотдачи были оценены обобщенные коэффициенты теплоотдачи U для пластинчато-реберного теплообменника Yamaha Aerox Q50, загруженного гранулами различного размера: для 0.2-0.25 мм $U = 670 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$, для 0.4-0.5 мм $U = 560 \text{ Вт}/(\text{м}^2\text{К})$. Таким образом, результаты показывают, что теоретически можно увеличить коэффициент U на 20 % за счет уменьшения размера гранул сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-10183)

[1] Gordeeva L.G., Aristov Yu.I. // Energy. 2011. V.36, P. 1273-1279.

[2] Aristov Yu.I., Dawoud B., et al // Int. J. Heat Mass Transf. 2008. V.51, P. 4966-4972.

КОНКУРЕНЦИЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИ КООРДИНИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНОМ ПОЗИЦИЙ В ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С 1Т-СТРУКТУРОЙ

Титов А.Н., Шкварин А.С., Шкварина Е.Г. Меренцов А.И.,
Титов А.А., Постников М.С.

ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108
e-mail: antitov@mail.ru

При интеркаляции слоистых дихалькогенидов переходных металлов IV группы доступными для заполнения позициями межслоевого промежутка оказываются только позиции с октаэдрической и тетраэдрической координацией халькогеном (окта- и тетра-позиции). Выбор типа позиций определяется характером химической связи и сам определяет многие физические свойства материала. Например, при заполнении окта-позиций возможно формирование поляронов малого радиуса и широкого спектра термодинамических неустойчивостей. Заполнение же тетра-позиций открывает возможность формирования нецентросимметричных структур, обладающих сегнетоэлектрическими и/или сложными магнитными свойствами.

Природа химической связи интеркалированных атомов в окта-позициях изучалась на протяжении последних 20-ти лет и к настоящему времени достигнуто понимание этого вопроса. Установлено, что химическая связь образуется за счёт гибридизации валентных состояний интеркаланта и ближайшего окружения решётки, главным образом, nd_{zz} – орбитали переходного металла решётки-хозяина ($n = 3$ для Ti, 4 для Zr и 5 для Hf). Энергия связи интеркаланта в окта-позиции тем выше, чем выше энергия связи nd_{zz} - орбитали. Ясно, что в ряду Ti->Zr->Hf эта энергия понижается, делая всё менее выгодной химическую связь интеркаланта с окта-позицией. Экспериментально это проявляется в постепенном переходе интеркаланта в тетра-позиции.

Таким образом, устойчивость окта-координации интеркаланта фактически определяется эффективным зарядом переходного металла решётки-хозяина.

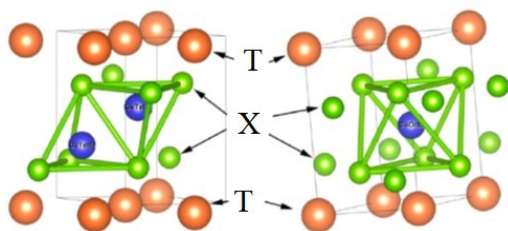


Рис. 1. Схема заполнения окта- и тетра-позиций межслоевого промежутка слоистого дихалькогенида переходного металла со структурой 1Т.

Особый интерес вызывают материалы, интеркалированные магнитными металлами, занимающими нецентросимметричные тетра-позиции. От таких соединений мы ожидаем сочетания сегнетоэлектрических и магнитных свойств.

Нами обнаружены способы управления эффективным зарядом переходного металла решётки-хозяина, связанные с предварительной интеркаляцией донорных объектов и формированием Янус-слоёв, также играющих роль доноров. Установлено, что во всех этих случаях наблюдается дестабилизация заполнения окта-позиций с переходом интеркаланта в тетра-позиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00361).

**ТЕРМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТЕТРАФТОРБОРАТА N-МЕТИЛ-N-БУТИЛ-ПИПЕРИДИНИЯ,
ДОПИРОВАННОГО ЛИТИЕВОЙ СОЛЬЮ**

¹Улихин А.С., ²Измоденова А.В., ³Рабаданов К.Ш., ³Гафуров М.М., ¹Уваров Н.Ф.

¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

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

³ДФНЦ РАН АЦКП, ул. М. Гаджиева, 45, Махачкала, 367000, Россия

e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru

Пластические фазы органических солей представляют собой новый уникальный класс твердых материалов, сочетающих кристаллическую структуру, умеренную пластичность и относительно высокую ионную проводимость. В расплавленном состоянии органические соли представляют собой ионные жидкости с высокой ионной проводимостью. Существующие ниже точки плавления высокотемпературные пластические фазы этих солей можно рассматривать как промежуточное состояние между ионными жидкостями и твердыми телами с полностью упорядоченной структурой. Сильная локальная разупорядоченность кристаллической решетки и высокая ориентационная подвижность молекулярных фрагментов облегчают ионный транспорт в органических солях. Носителями заряда могут быть относительно крупные органические катионы или анионы. Введение солей лития в структуру пластических фаз органических солей приводит к резкому увеличению литий-ионной проводимости. В нашей недавней работе [1] мы сообщили о высокой литий-ионной проводимости твердых электролитов в бинарной системе $[N_{13}r_{13}r_{13}]BF_4 \cdot LiBF_4$. Установлено, что электролиты $[N_{13}r_{13}r_{13}]BF_4 \cdot LiBF_4$ обладают высокой ионной проводимостью $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$ См/см при 60°C и образуют новое соединение $3[N_{13}r_{13}r_{13}]BF_4 \cdot 2LiBF_4$.

Известно, что соли пиперидиния обладают высокой термической стабильностью. В частности, бис(трифторметилсульфонил)имид 1-метил-1-пропилпиперидиния стабилен до 300°C [2]. Также известно, что ионные жидкости на основе солей пиперидиния электрохимически стабильны в широком диапазоне напряжений [3].

В настоящей работе изучен эффект введения литиевой соли $LiBF_4$ в органическую соль замещенного пиперидиния, а именно тетрафторборат N-метил-N-бутилпиперидиния $[N_{14}r_{14}r_{14}]BF_4$. Исследованы тепловые свойства, кристаллическая структура и ионная проводимость фаз в бинарной системе $[N_{14}r_{14}r_{14}]BF_4 \cdot LiBF_4$, а также проведены электрохимические и импедансные измерения для выяснения возможности использования исследуемых твердых электролитов в твердотельных литиевых батареях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00556).

[1] Ulihin, A., Novozhilov, D., Uvarov, N. // Batteries. 2023. V. 9(3), P.167.

[2] Manuel Götz, Rainer Reimert, Siegfried Bajohr, et al. // Thermochimica Acta. 2015, V. 600, P.82-88.

[3] Zhimin Xue, Li Qin, Jingyun Jiang, Tiancheng Mu, Guohua Gao // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P.8382-8402.

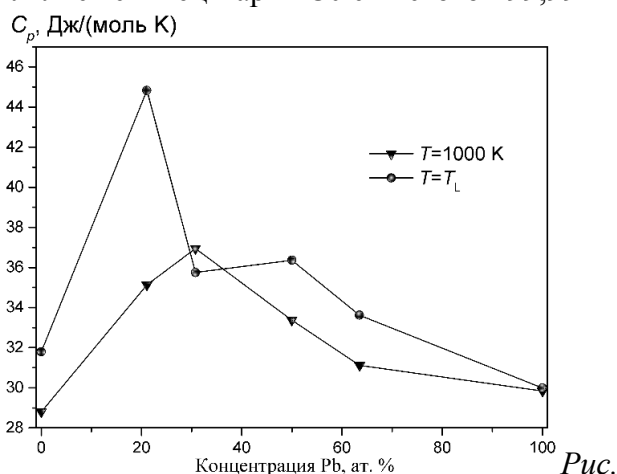
КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na-Pb

Хайрулин А.Р., Станкус С.В.

ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090
e-mail: rainjke95@yandex.ru

Жидкие сплавы щелочных металлов со свинцом относятся к классу так называемых ионных расплавов, многие структурно-чувствительные свойства которых демонстрируют аномальное поведение при определенных концентрациях. Так, на концентрационной зависимости электросопротивления жидкой системы Na-Pb наблюдается максимум в районе 20 ат. % Pb [1], а температурный коэффициент электросопротивления имеет минимум при данной концентрации. Считается [1, 2], что такое поведение связано с образованием в структуре расплавов вида щелочной металл-свинец ионных комплексов различных конфигураций. Для дальнейшего исследования и анализа перспектив прикладного использования жидких сплавов системы Na-Pb необходимо иметь прецизионные данные по их калорическим свойствам, которые, за редким исключением [2], отсутствуют

В данной работе были измерены энтальпия и теплоемкость сплавов системы Na-Pb, содержащие 21,05 (Na₁₅Pb₄), 30,77 (Na₉Pb₄), 50 и 63,5 ат.% Pb в интервале температур от 420 до 1070 К, включающем твердое и жидкое состояние. Измерения проводились на массивном калориметре смешения с изотермической оболочкой [3]. Подготовка образцов и их герметизация электродуговой сваркой в ампулах из нержавеющей стали происходила в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Исходными компонентами являлись свинец марки С0 с чистотой 99,992 масс. % и натрий с чистотой 99,9 масс. %.



1. Концентрационная зависимость теплоемкости жидких сплавов системы Na-Pb при температуре ликвидуса и 1000 К.

Концентрация определялась весовым методом. По результатам экспериментов для всех исследованных сплавов определены теплоты фазовых переходов и разработаны таблицы справочных данных энтальпии и теплоемкости во всем интервале измерений. Большинство данных получены впервые и в настоящее время остаются единственными. Построены концентрационные зависимости теплоемкости жидких сплавов системы Na-Pb при температуре ликвидуса и 1000 К, на которых наблюдаются экстремумы теплоемкости в интервале 20...50 ат.% Pb.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН (проект № 121031800219-2).

- [1] Calaway W. F., Saboungi M. L. //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1983. – Vol. 13. – No. 6. – P. 1213.
 [2] Saboungi M. L. et al. //The Journal of chemical physics. – 1988. – Vol. 89. – No. 9. – P. 5869-5875.
 [3] Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 4. – С. 150–156.

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
В СИСТЕМЕ $\text{CaMoO}_4\text{-CaWO}_4$**

^{1,2}Храмцова Д.М., ²Кузнецов А.Б., ³Рядун А.А., ³Григорьева В.Д., ²Кох К.А., ²Кох А.Е.

¹НГУ, Пирогова 1, Новосибирск, 630090

²ИГМ СО РАН, просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

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

e-mail: d.khramtsova@g.nsu.ru

Одними из перспективных классов материалов для оптических применений являются смешанные кристаллы вольфрамато-молибдатов, к наиболее распространенным из которых относятся твердые растворы замещения, например, двухфазные системы $\text{M}^{2+}\text{WO}_4\text{-M}^{2+}\text{MoO}_4$ (M^{2+} = щелочноземельный металл). Вольфраматы и молибдаты M^{2+} характеризуются широкой областью оптической прозрачности от 300 нм до 5 мкм, что позволяет использовать их для многих применений - в частности, лазерных приборов. Кристаллическая структура молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов (шеелит) допускает введение допирующей примеси в виде атомов РЗЭ, что также позволяет расширить область их применения. Исследование данных систем ведется достаточно давно и на сегодняшний день имеются описания фазовых диаграмм для $\text{BaWO}_4\text{-BaMoO}_4$, $\text{ZrMoO}_4\text{-ZrWO}_4$. Однако данные по системе $\text{CaMoO}_4\text{-CaWO}_4$ имеют отрывочный характер и в основном представлены порошковыми синтезами и ростом молибдата кальция для последующих физических измерений. Стоит отметить, что данные кристаллы выращиваются методом Чохральского при температурах выше 1400°C. Кристаллы CaMoO_4 , выращенные в атмосфере воздуха, при таких высоких температурах, имеют центры окраски, связанные с восстановлением Mo^{6+} до Mo^{5+} . Решением данной проблемы стало выращивание кристаллов из раствор-расплавов, например, в работе [1] использование растворителя LiCl позволило снизить температуру кристаллизации до 550°C.

В рамках данной работы методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеноструктурного анализа, КР спектроскопии и диффузионных экспериментов была уточнена фазовая диаграмма $\text{CaMoO}_4\text{-CaWO}_4$ в диапазоне 600-1550°C. Кроме того, для выращивания монокристаллов CaWO_4 и CaMoO_4 методом раствор-расплавной кристаллизации были опробованы растворители эвтектического состава $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-LiF}$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiF}$, $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-NaF}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NaF}$ [2]. Для данных систем были оценены коэффициенты выхода, а также качество полученных кристаллов. Стоит отметить, что использование растворителей позволило снизить температуру кристаллизации до значений менее 1000°C. Для полученных кристаллов было оценено количество примесей, а также изучено их влияние на оптические характеристики.

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№122041400031-2).

[1] Satish K. Arora, Naresh M. Batra, and G. s. Trivikrama. // Communications of the American Ceramic SocieQ - J. Am. Ceram. Soc., 68 9 C-240-C-241 (1985)

[2] S. Jusrud, O.J. Kleppa. // Acta Chemica Scandinavica A –1981 – p.669-678

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ SnSe**

¹Чебанова Г.Е., ¹Романенко А.И., ¹Катаманин И.Н.,
²Hongxiang Wang, ²Hongchao Wang

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan
250100, PR China

e-mail: galina.yakovleva.91@mail.ru

Селенид олова привлек внимание исследователей благодаря высокой термоэлектрической добротности в монокристалле $ZT = 2.6 \pm 0.3$ при 923 К по оси b вследствие сверхнизкой теплопроводности [1]. При этом низкая концентрация носителей заряда ($\sim 10^{16}$ - $10^{17}/\text{см}^3$) в монокристалле SnSe обуславливает его относительно низкий коэффициент мощности $PF = \sigma S^2$, где σ – электропроводность, S - термоэдс. Исследование допированных образцов показали возможность увеличения концентрации носителей заряда до $\sim 10^{20}\text{см}^{-3}$ [2].

В нашей предыдущей работе [3] была показана возможность изменения кристаллической структуры с орторомбической на кубическую с помощью допирования Ag и Bi в SnSe. Однако высокая теплопроводность привела к низкому значению ZT . Лучшие результаты были получены авторами работы, в которой проводилось допирование Ag и Sb, также приводящее к изменению кристаллической решетки [2]. Мы исследовали температурные зависимости электропроводности и термоэдс кристалла наилучшего состава из этой работы с точки зрения наибольшей термоэлектрической эффективности - $\text{Sn}_{0.4}(\text{AgSb})_{0.3}\text{Se}$ при температурах ниже комнатной. Для исследования использовались образцы, вырезанные вдоль роста кристалла и перпендикулярно. Экспериментально получено, что в кристалле $\text{Sn}_{0.4}(\text{AgSb})_{0.3}\text{Se}$ при комнатной температуре $\rho_{//} = 2.9$ мОм·см, $\rho_{\perp} = 3.5$ мОм·см, $S_{//} = 131$ μВ/К, $S_{\perp} = 145$ μВ/К.

[1] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. S. Zhang and et. al. // Nature. 2014. V. 508, P. 373–377.

[2] Hong-Xiang Wang, Li-Sha Mao, Xiaojian Tan and et. al. // Nano Energy. 2018. V. 51, P. 649 – 655.

[3] Hongxiang Wang, Chang Tan, Anatoly Romanenko and et. al. // Journal of the European Ceramic Society. 2023. V. 43, I. 8, P. 3383–3389.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ
НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРУ
СУПЕРИОННОГО ПЕРЕХОДА
НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИОКСИДОВ АКТИНИДОВ**

Чернышев А.П.

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

e-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru

Теоретически исследована зависимость температуры плавления, энтальпии плавления и температуры перехода Бредига от характерного размера и морфологии для широкого спектра наноразмерных диоксидов актинилов (AnO_2 , где $An = Am, Cm, Np, Pa, Pu, Th$ и U). Для исследования поведения этих нанообъектов при плавлении был использован нанотермодинамический метод, в котором не используются подгоночные параметры. При расчетах использовались литературные данные о макроскопических термодинамических параметрах и структуре кристаллической решетки AnO_2 .

Определение зависимости температуры плавления от характерного размера нанообъектов (наночастиц, нанопроволокон и тонких пленок) проводилось с помощью критерия Линдемана. Расчеты были проведены как для отдельно стоящих нанообъектов, так и для наночастиц, ассоциированных в нанокристаллические структуры. В нанокристаллическом AnO_2 среднее квадратическое отклонение от положения равновесия атомов, лежащих внутри границ зерен, меньше, чем на поверхности отдельно стоящих наночастиц. Согласно критерию Линдемана это дает, соответственно, более слабый размерный эффект для диоксидов актинилов с нанокристаллической структурой по сравнению с размерным эффектом соответствующих отдельно стоящих наночастиц.

Суперионный переход (также известный как переход Бредига и λ -переход) диоксидов актинилов сопровождается частичным или полным разупорядочением кислородной подрешетки их кристаллической структуры, поэтому можно говорить о "плавлении" этой подрешетки. Температуру суперионного перехода диоксидов актинилов T_λ можно рассчитать, используя правило Бредига: $T_\lambda \approx 0.85T_m$ (здесь T_m – температура плавления). Однозначная взаимосвязь между температурой плавления и температурой суперионного перехода также указывает на то, что суперионный переход можно рассматривать как плавление кислородной подрешетки и он может быть описан в рамках теории плавления Линдемана. В этом случае предполагается, что критерий, аналогичный критерию Линдемана, выполняется для кислородной подрешетки при T_λ .

Основные результаты работы состоят в следующем. Получены в явном виде зависимости температуры плавления и энтальпии плавления от характерного размера отдельно стоящих нанообъектов и от характерного размера наночастиц, образующих нанокристаллические структуры. Также получены зависимости температуры суперионного перехода (температуры λ -перехода) от характерного размера отдельно стоящих нанообъектов. Адекватность выполненных термодинамических расчетов подтверждена сопоставлением с доступными в литературе результатами MD моделирования и экспериментальными данными.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0237-2021-0007).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ЛАНТАНА ВО ВСЕЙ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Мусихин А.Е., Кузин Т.М.,
Пищур Д.П., Гельфонд Н.В.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: cherny@niic.nsc.ru

Материалы из оксида лантана обладают уникальными свойствами, такими как высокая диэлектрическая постоянная, большая ширина запрещенной зоны, превосходная аморфная стабильность [1]. В связи с этим тонкие плёнки из La_2O_3 являются перспективными в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах [2]. Основным методом получения тонких плёнок La_2O_3 является метод атомно-слоевого осаждения (Atomic Layer Deposition – ALD) [3]. Дипивалоилметанат лантана является перспективным прекурсором для получения тонких плёнок оксида лантана на поверхности методом ALD. Этот комплекс обладает высокой летучестью, а также термической стабильностью газовой фазы в необходимом для ALD-технологий диапазоне температур.

Дипивалоилметанат лантана ($[\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3]_2$) был изготовлен компанией DALCHEM LTD. Содержание примесей в образце не превышало 0.1 %. Кристаллографические исследования показали, что этот комплекс в конденсированном состоянии существует в виде моноклинной димерной формы.

Исследование термической стабильности образца в широкой области температур (от 300 К до температур плавления) проведено с помощью термогравиметрического анализатора NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance. Определены границы стабильности комплекса – выше ~ 420 К начинается сублимация молекул. Обнаружен фазовый переход при температурах ~ 456 К. Выше этих температур процесс сублимации существенно усиливается. Согласно предварительным данным, основанным на кристаллографических исследованиях, можно сделать вывод, что обнаруженные тепловые эффекты в термограммах отражают процесс распада димеров на мономеры. Мономерные комплексы являются более летучими.

В данной работе представлены результаты экспериментального определения теплоемкости $[\text{La}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3]_2$ методами адиабатической (от 7.5 до 314 К) и сканирующей (от 295 до 473 К) калориметрии. На основе полученных данных были рассчитаны термодинамические функции (энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса) в интервале температур от 0 до 473 К.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

- [1] Jun J.H., Wang C.H., Won D.J., Choi D.J., Structural and electrical properties of a La_2O_3 thin film as a gate dielectric. // Journal of the Korean Physical Society. 2002. V. 41. P. 998-1002.
[2] Liu L.N., Tang W.M., Lai P.T., Advances in La-based high-k dielectrics for MOS applications. // Coatings. 2019. V. 9. P. 217.
[3] Jones A.C., Aspinall H.C., Chalker P.R., Potter R.J., Kukli K., Rahtu A., Ritala M., Leskela M., Recent developments in the MOCVD and ALD of rare earth oxides and silicates. // Materials Science and Engineering B. 2005. V. 118. P. 97–104.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАОТРОПНОГО ЭФФЕКТА НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{3-/4-}$

Иванов А.А., Шестопапов М.А.

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

e-mail: shtopy@niic.nsc.ru

Октаэдрические кластерные комплексы рения с общей формулой $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{3-/4-}$ ($Q = S, Se, Te$) известны с конца прошлого века. Тем не менее недавние исследования, посвященные изучению их биологических свойств (токсичность на клеточных культурах и лабораторных животных, внутриклеточное проникновение и локализация, фотодинамический эффект) продемонстрировали большой потенциал подобного класса соединений в таких областях биологии и медицины как рентгеновская диагностика и рентген-индуцированная фотодинамическая терапия. Оказалось, что кластерные комплексы $Na_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ проявляют цито- и острую токсичность. Причём их биобезопасность возрастает с увеличением размера халькогена. Так, например, значение полулетальной дозы (LD_{50}) при внутривенном введении раствора $Na_4[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]$ лабораторным мышам составило 1082 ± 83 мг($Na_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$)/кг. Согласно проекту классификации токсичности химических веществ в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 исследуемое соединение можно отнести к четвертому, самому безопасному классу соединений.

Тем не менее, до настоящего момента остаётся неясным причины увеличение токсичности при переходе от $Na_4[\{Re_6Te_8\}(CN)_6]$ к его ближайшим аналогам $Na_4[\{Re_6Se_8\}(CN)_6]$ и $Na_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$. Так для $Na_4[\{Re_6S_8\}(CN)_6]$ значение $LD_{50} < 500$ мг/кг.

Одной из возможных причин такого явления является изменение хаотропности ионов $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}$ при переходе от одного халькогена к другому. Таким образом, в настоящей работе, была проверена данная теория как с помощью изучения образования супрамолекулярных структур $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-/3-}$ с γ -циклодекстрином (CD), так и прямым изучением хаотропного эффекта $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-/3-}$ при помощи тетраэтиленгликоль монооктилового эфира (С8Е4). В результате проведенной работы удалось установить корреляции хаотропности кластерных ионов и токсикологических показателей.

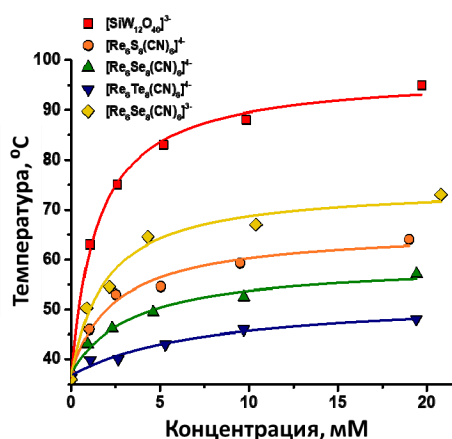
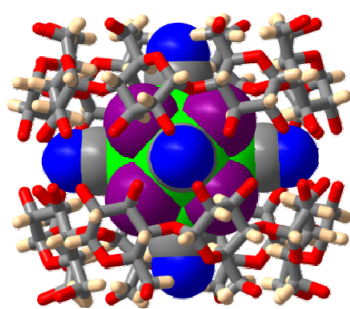


Рис. 1. Соединение включения $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-}@2CD$ (слева); зависимость температуры помутнения раствора С8Е4 от концентрации $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6]^{4-/3-}$ (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МД-123.2022.1.3).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$

Шкварин А.С., Меренцов А.И., Постников М.С., Титов А.Н.
ИФМ УрО РАН, ул. С.Ковалевской 18, Екатеринбург, 620137
e-mail: shkvarin@imp.uran.ru

Исследования мультиферроиков вызвали огромный научный интерес к материалам, в которых одновременно с магнитным возникает сегнетоэлектрический порядок. Повышение температуры упорядочения и усиление взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами могут сделать эти материалы перспективными для практического применения. Нами был обнаружен аналог мультиферроика $\text{CuCrSe}_2\text{--CuZrSe}_2$, в котором медь распределена по тетраэдрическим позициям так же, как и в CuCrX_2 . Кристаллическая структура такого материала аналогична структуре делафосита (CuCrO_2) и может быть описана как решетка, состоящая из слоев MX_2 ($\text{M} = \text{Cr, Zr}$; $\text{X} = \text{S, Se}$), интеркалированных медью. В низкотемпературной фазе CuCrX_2 отсутствует центр симметрии, и она демонстрирует сегнетоэлектрическое упорядочение. Основная проблема в том, что температура перехода довольно низкая - для CuCrSe_2 она составляет около 50 К. Предположительно температуру перехода можно повысить замещением в подрешетке Cr. Однако все предыдущие попытки, предпринятые в этом направлении, привели к потере самого ценного свойства - нецентросимметричности решетки. Причиной этого является перераспределение атомов Cu из тетраэдрических позиций в октаэдрические, расположенные в центре симметрии элементарной ячейки. Кристаллическая структура Cu_xZrSe_2 , в свою очередь, при концентрациях меди более 0.4 располагает атомы меди в тетраэдрических позициях. Ранее мы подробно исследовали электронную и кристаллическую структуру совместно с физическими свойствами системы Cu_xZrSe_2 в концентрационном диапазоне $0 \leq x \leq 0.3$ [1, 2]. В данной работе мы исследуем кристаллическую структуру, в том числе при низких температурах, электронную структуру соединения $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ методами XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), ResPES (resonant x-ray photoelec-tron spectroscopy) и XAS (x-ray absorption spectroscopy), а также магнитные и кинетические свойства.

Спектры XPS, XAS и ResPES для монокристалла $\text{Cu}_{0.5}\text{ZrSe}_2$ были получены на линии superESCA синхротрона Elettra (Триест, Италия). Все образцы были сколоты in situ в высоком вакууме при давлении ниже $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Спектры поглощения были получены в режиме полного выхода электронов (TEY) с энергетическим разрешением около 0.1 эВ.

Полнопрофильное уточнение кристаллической структуры показало, что атомы меди занимают только тетраэдрические позиции в межслоевом пространстве. На это же указывает форма $L_{2,3}$ спектра поглощения, а также положение спектров остовных уровней. Наблюдаемые изменения в кристаллической структуре при охлаждении образца связывается с переходом в сегнетоэлектрическую фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00361).

- [1] Shkvarin A.S. et al. Specific features of the electronic and crystal structure of Cu_xZrSe_2 ($0 < x \leq 0.3$) // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8, № 24. P. 8290–8304.
[2] Shkvarin A.S. et al. Band Gap Width Control by Cu Intercalation into ZrSe_2 // J. Phys. Chem. C. 2019. Vol. 123, № 1.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ CuCrSe_2

Шкварина Е.Г., Шкварин А.С., Онищенко А.О., Постников М.С., Титов А.Н.
ИФМ УрО РАН, ул. С.Ковалевской 18, Екатеринбург, 620137
e-mail: shkvarina@imp.uran.ru

Современные исследования в области мультиферроиков вызвали огромный импульс в материаловедении материалов, где сегнетоэлектрический порядок возникает одновременно с магнитным порядком. Повышение температуры упорядочения и усиление связи между электрической и магнитной системами открыло бы дорогу практическому применению этих материалов. Одним из материалов, перспективным для решения этой проблемы является CuCrSe_2 . Его структуру, схожую со структурой делафоссита (CuCrO_2), можно описать как решётку, состоящую из слоёв CrSe_2 , интеркалированную медью. При этом, в отличие от делафоссита, где медь распределена по октаэдрическим позициям межслоевого пространства, в CuCrSe_2 медь занимает набор тетраэдрических позиций межслоевого пространства, смещённый от середины межслоевой щели.

Таким образом, решётка CuCrX_2 не имеет центра симметрии и склонна к сегнетоэлектрическому упорядочению. Магнитная подсистема сформирована слоями атомов хрома, упорядоченных в треугольной решётке. Магнитное взаимодействие в пределах слоя между атомами хрома велико, тогда как взаимодействие между слоями хрома слабо. Это приводит к формированию спирального магнитного упорядочения с несоответствующим волновым вектором. Температура магнитного упорядочения совпадает с температурой упорядочения электрического, что позволяет рассматривать эти материалы как мультиферроики.

Одной из проблем, которая возникает при работе с таким материалом – возникновение побочной шпинельной фазы при синтезе. Влияние этой фазы сильно сказывается на свойствах общего материала, значительно искажая данные от основной слоистой фазы.

В данной работе мы исследовали кристаллическую структуру CuCrSe_2 при нагреве *in-situ* в температурном диапазоне 25-975°C. Эксперимент по высокотемпературной дифракции был выполнен на линии MCX [1] синхротрона Elettra.

Определена температура возникновения шпинельной фазы, выполнено полнопрофильное уточнение кристаллической структуры. Построен фрагмент фазовой диаграммы для CuCrSe_2 в диапазоне температур 25-1000°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00361).

[1] Rebuffi L. et al. MCX: a Synchrotron Radiation Beamline for X-ray Diffraction Line Profile Analysis // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. 2014. Vol. 640, № 15. P. 3100–3106.

РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА С УЧЕТОМ ВЕСОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

¹Штенберг М.В., ¹Королева О.Н., ²Бычинский В.А.

¹ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, терр. Ильменский заповедник, Миасс, Челябинская обл.
456317

²Институт геохимии СО РАН, ул. Фаворского, 1А, Иркутск, 664033
e-mail: shtenberg@mineralogy.ru

При создании новых материалов важную роль играют теоретические методы определения физико-химических свойств и особенностей взаимодействия веществ между собой. Одним из таких методов является метод физико-химического моделирования, реализованный в программном комплексе Селектор [1]. Для создания корректной физико-химической модели системы требуется данные о термодинамических свойствах каждого соединения, входящего в систему. В фундаментальных справочниках [2-3] имеются данные для многих соединений, но для некоторых, востребованных сейчас классов веществ, сведения весьма ограничены. В частности, мало сведений о термодинамических свойствах щелочных и щелочноземельных германатов, боросиликатов, борогерманатов, которые широко используются в лазерной технике, LED технологиях, при захоронении РАО [4].

Аддитивные методы расчета успешно применяются для расчета термодинамических свойств [5]. Нами использовался расширенный метод регрессионного анализа, в котором учитывается погрешность исходных данных путем ввода весовых коэффициентов. Для щелочных оксидных соединений любую термодинамическую функцию можно представить следующим образом:

$$y = b_1x_{\text{SiO}_2} + b_2x_{\text{B}_2\text{O}_3} + b_3x_{\text{GeO}_2} + b_4x_{\text{Li}_2\text{O}} + b_5x_{\text{Na}_2\text{O}} + b_6x_{\text{K}_2\text{O}}, \quad (1)$$

$$Y = \begin{pmatrix} y_1/\sigma_1 \\ y_2/\sigma_2 \\ \vdots \\ y_n/\sigma_n \end{pmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} x_{11}/\sigma_1 & x_{12}/\sigma_1 & \dots & x_{1m}/\sigma_1 \\ x_{21}/\sigma_2 & x_{22}/\sigma_2 & \dots & x_{2m}/\sigma_2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1}/\sigma_n & x_{n2}/\sigma_n & \dots & x_{nm}/\sigma_n \end{bmatrix} \quad (2)$$

где y_i – значение термодинамического потенциала i -соединения, b_j – коэффициент регрессии, x_{ij} – параметр отражающий состав i -соединения, σ_i – погрешность термодинамического потенциала i -соединения.

Были составлены несколько регрессионных матриц для расчета термодинамических свойств щелочных и щелочноземельных силикатов, боратов и германатов. Далее были рассчитаны основные термодинамические свойства (энтальпия образования, энтропия, теплоемкость, свободная энергия Гиббса) щелочных и щелочноземельных боросиликатов и борогерманатов. Полученные результаты использовались при построении физико-химических моделей строения боросиликатных и борогерманатных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-17-20005).

- [1] Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения / Гео: Новосибирск. 2010. 287 с.
[2] Chase M.W. JANAF thermochemical tables / Washington. 1985. 926 p.
[3] Gurvich L.V., Veyts I.V., Medvedev V.A. et al., Thermodynamic properties of individual substances / Hemisphere Publishing, New York. 1989. 716 p.
[4] Gökçe M., Koçyiğit D. // Opt. Mater. 2019. V. 89. P. 568-575.
[5] Mostafa A.T.M.G., Eakman J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V. 34. P. 4577-4582.

ОЦЕНКА ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ ПОЛИ-L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Андреанов Р.А., Мухаметзянов Т.А.
КФУ, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008
e-mail: ruslandomoney@mail.ru

Первым этапом в процессе кристаллизации является нуклеация - образование зародышей кристаллической фазы. Особенности этого процесса во многом определяют морфологию кристаллов. Однако зародыши практически недоступны для непосредственного наблюдения из-за нанометровых размеров и стохастического характера образования, поэтому для их изучения используют косвенные методы.

В настоящей работе для определения линейной скорости роста зародышей поли-(L-молочной кислоты) (PLLA) применена быстрая сканирующая калориметрия при скоростях сканирования до $10000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

На первом этапе работы с использованием двухстадийного метода Таммана была определена критическая скорость нагрева, подавляющая рост зародышей. Метод Таммана включает в себя быстрое охлаждение расплава полимера до заданной температуры в районе температуры стеклования. Изотермическое выдерживание стеклообразного полимера приводит к образованию в нем кристаллических зародышей, однако рост зародышей до кристаллов замедлен ввиду высокой вязкости. Дальнейшее нагревание до температуры роста зародышей может приводить как к разрушению сформированных зародышей, если проводить нагрев с высокой скоростью, так и к их стабилизации при относительно низких скоростях нагрева. Таким образом, существует промежуточная критическая скорость нагрева, подавляющая стабилизацию кристаллических зародышей при нагревании выше этой скорости. Для PLLA найденная нами критическая скорость нагрева составила $1000 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

На втором этапе работы с использованием модифицированного двухстадийного метода Таммана с промежуточным нагревом выше температуры роста зародышей можно оценить долю зародышей, выживших при нагреве от стадии нуклеации до стадии роста, что позволяет оценить эволюцию во времени радиуса самых крупных зародышей и определить линейную скорость их роста [1].

Оценка порядка величины линейной скорости роста кластеров PLLA размером от 2 до 5 нм дает значения в диапазоне от 10^{-5} до $10^{-3} \text{ нм}\cdot\text{c}^{-1}$ для температур нуклеации от 55 до 80°C соответственно. При 80°C также доступна линейная скорость роста сферолитов из оптической микроскопии. Соответствующее значение составляет около $1 \text{ нм}\cdot\text{c}^{-1}$, что на три порядка выше, чем значение для зародышей нанометрового размера. Это различие может указывать на качественно разные механизмы роста и переходные эффекты при росте зародышей и кристаллов. Из полученных данных также следует одинаковое влияние диффузии на процессы роста нанометровых зародышей и микрометровых сферолитов [2].

[1] Andrianov, R.A., Androsch, R., Zhang, R., Mukhametzyanov, T.A., Abyzov, A.S., Schmelzer, J.W.P., Schick, C. Growth and dissolution of crystal nuclei in poly(l-lactic acid) (PLLA) in Tam-mann's development method // Polymer, 196, 122453 (2020).

[2] Andrianov, R.A., Schmelzer, J.W.P., Androsch, R., Mukhametzyanov, T.A., Schick, C. Radial growth rate of near-critical crystal nuclei in poly(l-lactic acid) (PLLA) in Tammann's two-stage development method // J. Chem. Phys. 158, 054504 (2023).

КОМБИНИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ РЕГУЛЯРНОГО УРАВНЕНИЯ БЕНДЕРА С МАСШТАБНОЙ ЧАСТЬЮ ЯВНОГО ВИДА ДО 30 МПА

Безверхий П.П., Мацкевич Н.И.

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

e-mail: ppb@niic.nsc.ru

Предложено новое термическое уравнение состояния (УС) для метана в явном виде, включающее новую регулярную (p_{reg}) и масштабную (p_{scal}) части с 26 регулируемыми коэффициентами, кроссоверную функцию в реальных переменных температура-плотность. Регулярная часть p_{reg} имеет классический вид вириального разложения с 19 подгоночными коэффициентами, включающего экспоненциальный член, впервые предложенный Е. Бендер [1]. В работе [2] показано, что УС Бендера для CH_4 , коэффициенты которого определены по PVT -данным в регулярной области состояний, позволяет рассчитать теплоемкость и скорость звука от $T = 100$ К до 600 К и до давлений $p = 50$ МПа с погрешностью до 3-5%, за исключением критической области. Сингулярная (масштабная) часть p_{scal} приведена в [3] и содержит критические значения давления, плотности и температуры (p_c , ρ_c , T_c) и 6 подгоночных констант (q , k , M - a_p , C_1 , b , a_p). Кроссоверная функция [3] содержит 2 регулируемых параметра, которые определяют область перехода к масштабным зависимостям (скейлингу). Коэффициенты определены по массиву p, ρ, T -данных CH_4 , данные по теплоемкостям C_v , C_p и скорости звука W не привлекались, кроме данных изохорной теплоемкости C_v в идеально-газовом состоянии. В регулярной области расчетные величины C_v , C_p и W близки к экспериментальным и табличным значениям, в критической области расхождения с табличными величинами не более 5%, что связано с применением масштабной части УС. Среднее абсолютное отклонение описания давления CH_4 0.31%, ср.кв. погрешность $\sigma_p = 0.5\%$, погрешность в C_v не более 5%. Результаты расчетов сравнены с известными кроссоверными уравнениями состояния для CH_4 . Предлагаемая модель УС учитывает поведение в критической области по скейлингу и позволяет проще рассчитывать теплофизические свойства метана при меньшем количестве подгоночных констант, чем у справочного УС [4].

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ, проект № 121031700314-5.

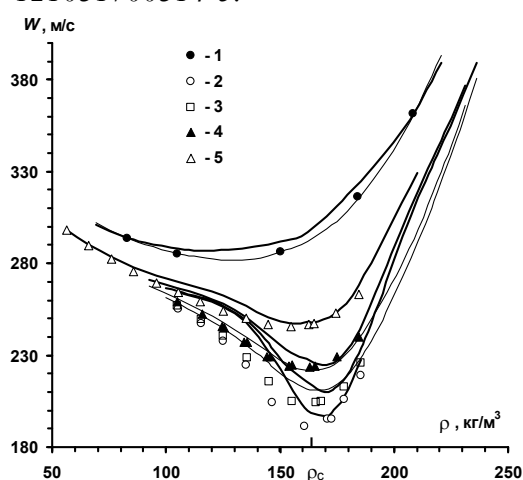


Рис. 1. Скорость звука в критической области. Расчет: толстые линии – по УС настоящей работы, тонкие линии – по справочному УС [4]. Эксперимент: [5]:200.16 К (1); [6]:190.63 (2), 190.86 (3); 191.46 (4), 193.05 К (5). $T_c = 190.564$ К

- [1] Bender E. // Cryogenics. 1975. V. 15. P. 667-673.
- [2] Sievers U. and Schulz S. // Fluid Phase Equilibria. 1980. V. 5. P. 35-54.
- [3] Безверхий П.П., Дутова О.С. // ТиАэ. 2023, Т. 30, № 1. С. 147-162.
- [4] Setzmann U., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20, No. 6. P. 1061–1155.
- [5] Sivaraman A., Gammon B.E. // Gas Research Institute Report. 1986. No. 86-0043.
- [6] Gammon B.E., Douslin D.R. // J. Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 203–218.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$

Беспяттов М.А., Черняйкин И.С., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Трис-гептафтордиметиллоктандионат лантана ($\text{La}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ или $\text{La}(\text{fod})_3$) является перспективным материалом для использования в методах газофазного хроматографического разделения лантаноидов, а также в методах химического осаждения различного рода функциональных покрытий из газовой фазы. Однако многие свойства остаются всё ещё не изученными. В частности, отсутствуют данные о низкотемпературных термодинамических свойствах для $\text{La}(\text{fod})_3$.

Образец $\text{La}(\text{fod})_3$ был изготовлен компанией Strem Chemicals Inc. Чистота коммерческого образца, определенная производителем, составляла не менее 99 %. Дополнительную очистку образца проводили путем дегазации в вакууме при $T \approx 300$ К в течение 24 часов. Перед измерениями теплоёмкости образец был дополнительно охарактеризован методами ИК-спектроскопии, химического анализа.

Теплоёмкость кристаллического образца $\text{La}(\text{fod})_3$ была измерена адиабатическим методом на установке, описанной в работе [1], в интервале 10.88 – 300.60 К. Экспериментальная теплоёмкость была сглажена с помощью программы CpFit [2].

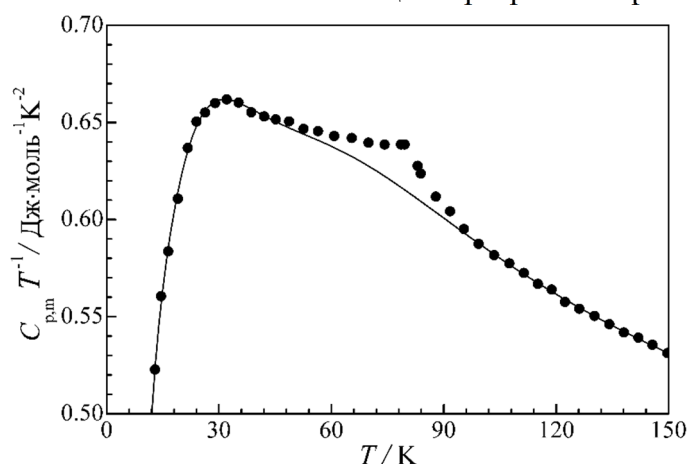


Рис. 1. Теплоёмкость $\text{La}(\text{fod})_3$: точки – экспериментальные данные; линия – рассчитанные значения регулярной компоненты.

На основе полученных данных вычислены значения термодинамических функций (энтропия, приращение энтальпии и приведённая энергия Гиббса) в интервале температур от 0 К до 300 К. В результате проведенного анализа функционального поведения теплоёмкости $\text{La}(\text{fod})_3$ выявлена аномалия в интервале 36–110 К с максимумом при температуре $T \approx 80$ К, которая указывает на наличие фазового перехода второго рода в данном диапазоне температур. Выделены аномальные вклады в энтропию и энтальпию. Рассматривается возможная причина обнаруженного фазового перехода.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

[1] Bespyatov M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218.

[2] Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P.50.

УТОЧНЕНИЕ T - x -ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ In-Se, А ТАКЖЕ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ ДАННОЙ СИСТЕМЫ

Брежнев Н.Ю., Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Косяков А.В., Завальюев В.Ю.
ФГБОУ ВО "ВГУ", Университетская пл., 1, Воронеж, 394018
e-mail: brezhnevnick@gmail.com

Селениды индия являются перспективными материалами при создании фотоэлектрических материалов. Для этой цели, как предполагается, могут быть использованы модификации In_2Se_3 , состоящие из отдельных слабо связанных друг с другом пакетов, а также слоистые In_4Se_3 , InSe и «полуслоистый» In_6Se_7 . Неслоистые модификации In_2Se_3 , содержащие стехиометрические вакансии, могут быть востребованными при создании термоэлектрических устройств. Однако система In – Se характеризуется рассогласованностью литературных данных, что затрудняет воспроизводимый синтез выбранных фаз. С учетом этого необходимым представляется уточнение фазовой диаграммы системы In – Se в сочетании с соотносением структур селенидов галлия конкретным областям такой диаграммы.

С использованием термических методов анализа верифицирована диаграмма состояния системы In – Se в области составов от 15,0 до 63,4 мол. % Se (рис. 1). Показано сосуществование двух очень близких по составу и структуре модификаций In_6Se_7 : известной фазы с моноклинной структурой $P2_1$ (α - In_6Se_7) и другой полиморфной модификации со другой моноклинной структурой $P2_1/m$ (β - In_6Se_7), которая реализуется при небольшом избытке селена и характеризуется несколько более высокой температурой инконгруэнтного плавления по сравнению с α - In_6Se_7 . Выявлено, что при возрастании температуры модификации In_2Se_3 сменяют друг друга следующем порядке: α - $3R$ - In_2Se_3 (ПГ Rm , до 200°C), γ - In_2Se_3 (ПГ $P6_1$, от 200 до $\sim 650^\circ\text{C}$), δ - In_2Se_3 (ПГ $P6_3mc$, от 650 до 890°C). Установлено, что высокотемпературная модификация δ - In_2Se_3 имеет структуру дефектного вюрцита ($P6_3mc$) и должна иметь стехиометрические вакансии с структуре.

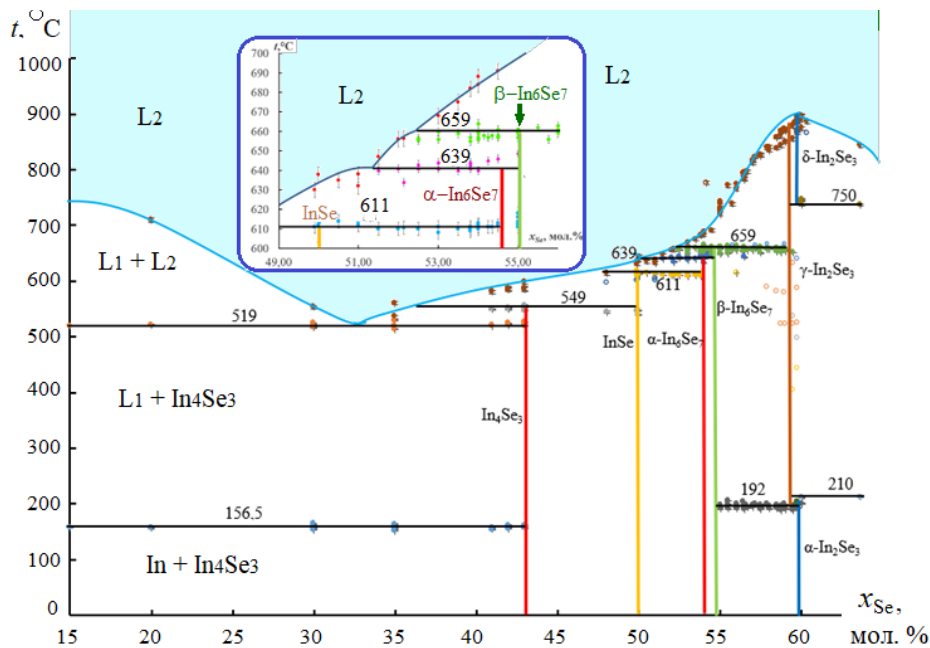


Рис. 1. Уточненная T - x -диаграмма системы In – Se в области составов 15,0 – 63,4 мол. % Se.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90238).

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИДЯЧИХ КАПЕЛЬ
НА ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

Половинкин М.С., Волков Н.А., Щёкин А.К.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб.,**д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034*

e-mail: nikolay.volkov@spbu.ru

В работе исследуется зависимость краевого угла сидячей капли на плоской поверхности от степени гидрофильности/гидрофобности этой поверхности, от размера сидячей капли и от температуры при помощи метода молекулярной динамики с использованием программного пакета GROMACS 2020.1 [1]. Рассмотренные капли аргона и капли воды в полноатомной модели ТРЗР [2] оказались устойчивыми на протяжении всего времени моделирования. Для вычисления краевого угла сидячей капли использовалось приближение, в котором капля представляет из себя усеченную сферу. В качестве плоской поверхности была использована непроницаемая стенка, взаимодействующая с каплей согласно потенциалу Стила (потенциал «3-9»), а также полноатомные модели графита и кристобалита (SiO_2). Для сидячих капель, состоящих из молекул аргона, была определена зависимость краевого угла от параметра взаимодействия потенциала Стила, при помощи которого регулировалась смачиваемость поверхности. Наблюдалось уменьшение краевого угла капли при увеличении параметра взаимодействия. Была определена зависимость краевого угла сидячей капли аргона от температуры при постоянном параметре взаимодействия молекул аргона с поверхностью. При возрастании температуры от 65 К до 100 К наблюдалось уменьшение краевого угла смачивания, сопровождающееся увеличением числа молекул аргона, находящихся в газовой фазе. Проведено моделирование сидячих капель воды на поверхности графита. Для моделирования различной степени смачиваемости поверхности варьировался параметр ϵ потенциала Леннард-Джонса для атомов, составляющих поверхность. Наблюдалось уменьшение краевого угла капли воды при увеличении силы взаимодействия молекул воды с поверхностью. Для определения зависимости угла смачивания от температуры была проведена серия расчётов с каплями воды из 1000 молекул на графитовой поверхности при температурах от 280 до 360 К. Для исследования зависимости краевого угла сидячей капли воды от ее размера были рассмотрены системы, содержащие 500, 1000, 2000 и 8000 молекул воды на графитовой поверхности, при этом большинство молекул воды принадлежали сидячей капле и лишь небольшое их число оказалось в газовой фазе. Также было проведено моделирование сидячей капли воды на поверхности кристобалита (SiO_2) в полноатомной модели. Смачиваемость поверхности варьировалась путем присоединения к атомам кислорода, находящимся на поверхности, атомов водорода (с образованием ОН групп), при этом частичные заряды всех атомов поверхности пересчитывались для сохранения электро-нейтральности системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00151).

[1] Berendsen H.J.C., van der Spoel D., van Drunen R. // Comp. Phys. Comm. 1995. V. 91, P. 43-56.

[2] Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D., Impey R.W., Klein M.L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79, P. 926-935.

РАСЧЁТ СЕЧЕНИЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Zr-C-O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗЫ ДАННЫХ NUCLEA

¹Ворожцов В.А., ^{1,2,3}Альмяшев В.И., ⁴Столярова В.Л.

¹ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034

²НИТИ им. А.П. Александрова, Копорское шоссе, 72, Сосновый Бор, 188540

³ЛЭТИ, ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022

⁴СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034

e-mail: st011089@student.spbu.ru

Система Zr-C-O является перспективной основой для оксикарбидной керамики высшей огнеупорности [1]. Однако разработка синтетических подходов и выявление допустимых условий эксплуатации материалов на основе системы Zr-C-O при высоких температурах в значительной степени затруднены из-за противоречий в известных данных о фазовых равновесиях в указанной системе. В связи с этим настоящее исследование посвящено расчёту сечений фазовой диаграммы системы Zr-C-O и сопоставлению полученных данных с информацией, приведённой ранее в литературе [2].

Моделирование фазовых равновесий в системе Zr-C-O проводилось с использованием базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI2 [3]. В изученной системе рассчитаны четыре политермических сечения и четыре изотермических сечения фазовой диаграммы при температурах 2120 К, 2500 К, 3000 К и 4097.36 К. В результате в рассматриваемой трёхкомпонентной системе идентифицированы фазы индивидуальных компонентов (две полиморфные модификации металлического циркония Zr, графит и кислород), а также промежуточные фазы бинарных систем, такие как оксид циркония в трёх полиморфных модификациях (моноклинной, тетрагональной и кубической), оксиды углерода и твёрдый раствор на основе карбида циркония ZrC_{1-x} , где $x \geq 0.02$, с кубической структурой флюорита.

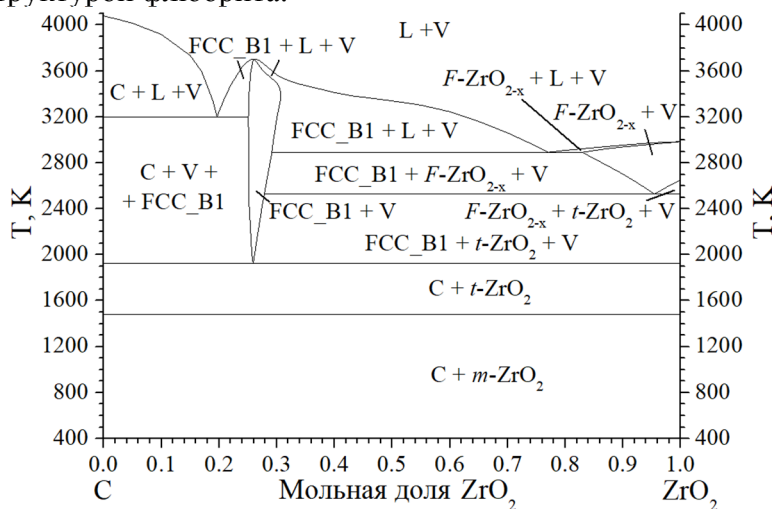


Рис. 1. Политермическое сечение C-ZrO₂ системы Zr-C-O, рассчитанное с использованием базы данных NUCLEA.

Следует отметить, что в твёрдом растворе на основе ZrC_{1-x} наблюдалось растворение кислорода до 15 мол. % O. Показано, что образующийся при этом оксикарбидный твёрдый раствор ZrC_xO_y имеет ограниченную область гомогенности и обозначен на рисунке 1 как FCC_B1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-13-00254).

[1] Ueta S., Aihara J., Yasuda A., et al. //J. Nucl. Mater. 2008. Т. 376. С. 146–151.

[2] Réjasse F., Rapaud O., Trolliard G., et al. //RSC Adv. 2016. Т. 6. С. 100122–100135.

[3] Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., et al. //Progr. Nucl. Energ. 2010. Т. 52. С. 84–96.

СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ V-O-Se-I

Галиев Р.Р.

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

e-mail: galiev@niic.nsc.ru

Халькогалогениды переходных металлов (ХГПМ) M-Q-Hal (M = переходный металл, Q = O, S, Se, Te, Hal = F, Cl, Br, I) получены для ряда переходных металлов и сочетаний халькоген-галоген. Благодаря большому числу возможных сочетаний халькоген-галоген, широкому ряду переходных металлов и возможностям халькогенов и галогенов выступать в качестве мостиковых атомов, ХГПМ являются структурно богатым классом соединений и демонстрируют интересные люминесцентные, магнитные и иные свойства. Несмотря на хорошую изученность этих соединений, длительное время халькогалогениды ванадия не получали должного внимания, и единственным детально исследованным соединением оставался кластерный комплекс $V_4S_9Br_4$ [1], для которого были подробно изучены магнитные и термические свойства, подкрепленные соответствующим квантово-химическим расчётом.

Мы начали исследование систем V-Q-Hal и это привело нас к получению первого молекулярного O-центрированного тетраядерного оксоселеноиодида ванадия $[V_4OSe_8I_6] \cdot I_2$ [2], который был исследован рядом методов, включая монокристалльный РСА. Впоследствии, была получена серия родственных соединений, содержащих в составе идентичный комплекс $[V_4OSe_8I_6]$, которые имеют не только молекулярное строение – $[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$, $[V_4OSe_8I_6] \cdot dmp$ [3], но цепочечное – $[V_4OSe_8I_5]_{1\infty}$ и «гибридное», совмещающее новый цепочечный фрагмент $[VSe_4]$ и молекулярный комплекс в структуре – $[VSe_4]_4[V_4OSe_8I_6] \cdot 2I_2$.

Подобное многообразие оксоселеноиодидов привело нас к идее о возможном существовании и других халькогалогенидов ванадия, которые, однако, пока получены не были. Ручной перебор всех возможных сочетаний V-Q-Hal при широком диапазоне температур от 200°C и до 800°C представляется чрезвычайно трудоёмким процессом. Нами предлагается более разумный подход, совмещающий квантово-химический расчёт термодинамических параметров для потенциальных комплексов состава $M_4OQ_8Hal_6$ и детальные исследования соответствующих систем методом ДТА. ДТА позволяет нам определить при каких температурах в системах V-Q-Hal могут происходить химические превращения, а в свою очередь расчёт энтальпий образования позволяет нам оценить возможность получения потенциальных комплексов в конкретной системе в сравнении с конкурирующими процессами образования известных бинарных соединений.

Для оценки этого подхода нами были проведены квантово-химические расчёты энтальпий образования известных бинарных соединений в системе V-O-Se-I и полученных ранее оксоселеноиодидов ванадия с использованием программного пакета Quantum espresso, а также оценка стабильности уже известных комплексов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00274).

[1] Mironov Y. V., Yarovoi S. S., Naumov D. Y., Kozlova S. G., Ikorsky V. N., Kremer R. K., Simon A., Fedorov V. E. // J. Phys. Chem. B. 2005. T. 109, № 50. С. 23804 – 23807.

[2] Artemkina S. B., Galiev R. R., Poltarak P. A., Komarov V. Y., Gayfulin Y. M., Lavrov A. N., Fedorov V. E. // Inorg. Chem. 2021. T. 60, № 23. С. 17627 – 17634.

[3] Galiev R. R., Komarov V. Y., Khisamov R. M., Ledneva A. Yu., Artemkina S. B., Fedorov V. E. // Inorganica Chim. Acta. 2023. T. 548. С. 121366.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В СЛОЕВЫХ КОБАЛЬТИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: grobovoy.vanya@yandex.ru

Среди сложных оксидов огромный научный и практический интерес представляют вещества со структурой двойного перовскита с общей формулой $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, где R – редкоземельный элемент. Эти материалы обладают уникальными свойствами, такими как высокая смешанная проводимость, выдающаяся электрокаталитическая активность, а также широким интервалом изменения кислородной нестехиометрии. Особое внимание к этим веществам вызвано также возможностью тонкого варьирования их физико-химических свойств путем целенаправленного допирования в подрешетку кобальта и/или редкоземельного элемента, что позволяет получать материалы с желаемыми характеристиками.

На текущий момент большая часть исследований, посвященных данной тематике, опирается на феноменологический подход и направлена на изучение прикладных аспектов. Лишь небольшое число публикаций посвящено взаимосвязи дефектной структуры и функциональных свойств данных материалов. Теоретические представления о равновесиях дефектов в двойных кобальтитах остаются предметом дискуссий, поскольку в литературе встречаются противоречащие друг другу подходы к описанию и трактовке экспериментальных данных по кислородной нестехиометрии. По этим причинам анализ дефектной структуры кобальтитов $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ является актуальной задачей. Для решения обозначенной проблемы в настоящей работе были применены первопринципные расчёты по методу функционала электронной плотности (DFT). Кроме того, для вычисления температурно-зависимых характеристик был применен квазигармонический подход Дебая. В качестве объектов теоретического моделирования были выбраны кобальтиты $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ (R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho и Y).

На основании результатов расчета были определены энергетические параметры процессов дефектообразования, получены температурные зависимости фундаментальных термодинамических свойств, вычислены упругие константы. Полученные результаты были проанализированы и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что вычисленные значения параметров элементарной ячейки, низкотемпературной теплоемкости и объемного расширения находятся в разумном согласии с экспериментом. Первопринципный расчет параметров дефектообразования был сопоставлен с результатами моделирования экспериментальных $p(\text{O}_2)$ - T - δ диаграмм в рамках квазихимического подхода. Установлено, что предложенная модель подтверждается независимым методом.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания для ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119110190048-7.

ДЕФЕКТЫ И ТЕРМОДИНАМИКА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА

Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю., Кожевников В.Л.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: grobovoy.vanya@yandex.ru

Слоевые соединения Раддлсдена-Поппера с общей формулой $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$ привлекают внимание исследователей благодаря уникальной структуре, допускающей варьирование функциональных свойств путём допирования подрешеток стронция и 3d-металла. Кроме того, интерес к этим материалам подкрепляется рядом исследований, указывающих на широкую область гомогенности оксидов в пределах границ фазовой стабильности. Это позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных материалов для термохимических накопителей энергии, кислородных мембран и т.д. Для более полного понимания потенциала их практического применения требуется систематическое исследование структурных и термодинамических свойств. В частности, понимание особенностей дефектной структуры и механизмов образования электронных и анионных дефектов в оксидах является основной для целенаправленной модификации их химического состава и получения материалов с улучшенными характеристиками.

Для решения обозначенных задач в настоящей работе исследован ряд слоевых оксидов $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$ ($x = 0, 0.5$ и 1). Образцы оксидов были синтезированы глицин-нитратным методом и аттестованы с помощью метода рентгеновской дифракции. Сочетанием методов термогравиметрии и йодометрического титрования было определено абсолютное содержание кислорода в образцах. Кулонометрическое титрование было применено для определения относительной кислородной нестехиометрии и получения равновесных зависимостей $\delta(p\text{O}_2, T)$ кислородной нестехиометрии. На основе полученных экспериментальных данных была разработана и верифицирована модель равновесия дефектов. Показано, что в окислительных условиях реакции восстановления ионов марганца и железа имеют близкие энергетико-статистические характеристики. Доминирующий вклад в образование дефектов вносит процесс удаления кислорода из анионной позиции в перовскитных слоях структуры. Установлено, что образцы $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$ имеют чрезвычайно широкий интервал кислородной нестехиометрии. При этом, наибольшей стабильностью и кислородной ёмкостью в исследуемом диапазоне $p(\text{O}_2)$ обладает фаза промежуточного состава $\text{Sr}_4\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$. С использованием полученных экспериментальных данных рассчитаны парциальные мольные функции лабильного кислорода в $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$ и оценены тепловые эффекты кислородного обмена.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда в рамках реализации гранта №22-19-00129.

ПРОСТОЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ, ГАЗА И ФЛЮИДА ДЛЯ КИСЛОРОДА

Дутова О.С., Мешалкин А.Б.

ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: dutova@itp.nsc.ru

В настоящее время в литературе принято описывать термодинамические свойства вещества с помощью так называемых "фундаментальных" уравнений состояния, которые описывают приведенную функцию Гельмгольца α с независимыми переменными температурой T и плотностью ρ (удельным объемом V):

$$\alpha = \alpha^0 + \alpha^r = F / RT = \varphi(T, \rho). \quad (1)$$

Здесь, α - приведенная функция Гельмгольца, α^0 – приведенная функция Гельмгольца идеального газа, α^r – приведенная избыточная функция Гельмгольца, F – свободная энергия Гельмгольца, T – абсолютная температура, R – газовая постоянная, ρ – плотность. Уравнение состояния, записанное в такой форме, имеет определенные преимущества по сравнению с УС для фактора сжимаемости $Z = Z(T, \rho)$, поскольку в расчетах термодинамических характеристик по фундаментальному уравнению в основном используется процедура дифференцирования. Фактор сжимаемости Z связан с приведенной избыточной функцией Гельмгольца α^r известным соотношением

$$Z(\rho, T) = \frac{P}{\rho RT} = 1 + \omega \left(\frac{\partial \alpha^r(\omega, \tau)}{\partial \omega} \right)_\tau \quad (2)$$

Фундаментальное малопараметрическое уравнение состояния для описания термодинамических свойств нормальных однокомпонентных веществ в газовом, жидком и флюидном состояниях (кроме сингулярностей в окрестности критической точки жидкость – пар) в приведенных переменных имеет вид [1]:

$$\alpha^r(\omega, \tau) = a_1(e^\tau - 1 - \tau)\omega e^{\frac{\omega}{1-Z_c\omega}} + a_2\tau\omega + a_3(e^{-\tau} - 1)\omega + a_4(e^{3\tau} - 1 - 3\tau)\omega e^{\frac{2\omega}{1-Z_c\omega}} + a_6(e^{-3\tau} - 1)\omega + a_5(e^{6\tau} - 6\tau)\omega^2 e^{\frac{5Z_c\omega}{1-Z_c\omega}} + a_7 \ln(1 - Z_c\omega) + \frac{a_8\omega}{(1 - Z_c\omega)} + \frac{a_9\omega^2}{(1 - Z_c\omega)^2} + \frac{a_{10}\omega^3}{(1 - Z_c\omega)^3} + a_{11}e^{-\omega^5} \quad (3)$$

Здесь, Z_c – фактор сжимаемости в критической точке, $\omega = \rho/\rho_c$ – приведенная плотность, $\tau = T/T_c$ – приведенная обратная температура, T_c, ρ_c – температура и плотность вещества в критической точке. Давление – единственная характеристика в (2), (3), которая может быть выражена явно. Поэтому подгоночные коэффициенты были найдены путем минимизации рассчитанных по (2) относительных отклонений давления от исходных (табличных или экспериментальных) методом наименьших квадратов. Затем, с использованием полученных таким образом коэффициентов, входящих в (2), (3), могут с помощью дифференциальных уравнений термодинамики рассчитаны давление, плотность, энтальпия и другие термодинамические характеристики вещества. Как показал анализ, расхождение между рассчитанными по (3) значениями термодинамических характеристик и табличными (усредненными экспериментальными) значениями в основном не превышают оцененных погрешностей исходных данных.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИТ СО РАН(№ 121031800219-2).

[1] Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. //ЖФХ. 2019. Т. 93, № 9. С. 1289–1296.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИ-ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$

^{1,2}Дьячков Е.Г., ¹Титов А.А., ^{1,3}Шкварин А.С., ¹Титов А.Н.

¹Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: dyachkov.evgeniy.98@mail.ru

Слоистые дихалькогениды переходных металлов представляют собой широкий класс квазидвумерных материалов. Эти материалы демонстрируют ряд интересных фундаментальных и прикладных физических свойств, варьируемых в обширном диапазоне в зависимости от концентраций внедряемых в межслоевое пространство атомов. Внедрение двух атомов приводит к еще большей вариативности взаимодействия внедренных атомов и решетки матрицы. Также исходная матрица (в нашем случае TiSe_2) может быть использована в качестве нанокompозитной основы для создания постоянных магнитов.

В данной работе мы изучили кристаллическую структуру впервые синтезированного би-интеркалата $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$, $x = \{0, 0.1, 0.25, 0.33, 0.5\}$, $y = \{0, 0.1, 0.25, 0.33, 0.5\}$. Методика синтеза матрицы описана в работе [1], а методика синтеза моноинтеркалатов

Fe_xTiSe и Ni_yTiSe – в работах [2, 3]. Гипотеза о том, что синтез соинтеркалата будет аналогичен синтезу моноинтеркалатов тех же веществ, подтвердилась путем РФА. Структуру порошковых образцов TiSe_2 и $\text{Ni}_y\text{Fe}_x\text{TiSe}_2$ определяли с использованием рентгеновской порошковой дифракции (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima (излучение $\text{Cu K}\alpha_1$, графитовый монохроматор, $2\Theta = 5\text{--}90^\circ$). Уточнение параметров кристаллической структуры было выполнено с использованием программного пакета GSAS (General Structure Analysis System)[4]. Диселенид титана, би-интеркалированный железом и никелем, имеет гексагональную структуру для концентраций железа менее 0.5 при концентрации $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$ для всех концентраций никеля наблюдается моноклинное упорядочение. Кроме основной фазы часть дифрактограмм содержит дополнительные пики, которые идентифицированы как пермаллой $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$. Пики этой фазы наблюдаются для составов, где x и y больше 0.25. При этом, меняя концентрацию меди или никеля, мы меняем состав фазы пермаллоя. Установлено, что атомы интеркалированных металлов располагаются только в октоэдрических позициях, в отличие от системы $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$ [5].

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы «Спин», № 122021000036-3 и «Электрон», № 122021000039-4).

[1] Shkvarin A.S. et al. Electronic structure of titanium dichalcogenides TiX_2 ($X = \text{S, Se, Te}$) // J. Exp. Theor. Phys. 2012. Vol. 114, № 1. P. 150–156.

[2] Shkvarin A.S. et al. Chemical bond in Fe_xTiSe_2 intercalation compounds: dramatic influence of Fe concentration // RSC Adv. 2016. Vol. 6, № 108. P. 106527–106539.

[3] Shkvarin A.S. et al. Electronic structure of Ni_xTiSe_2 ($0.05 \leq x \leq 0.46$) compounds with ordered and disordered Ni // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 6. P. 4500–4506.

[4] A. C. Larson and R. B. Von Dreele. General Structure Analysis System (GSAS) // Los Alamos Natl. Lab. [Rep.]. 2004. P. Report LAUR 86-748.

[5] Shkvarina E.G. et al. Electronic and crystal structure of bi-intercalated titanium diselenide $\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$ // J. Mater. Chem. C. 2021. Vol. 9, № 5. P. 1657–1670.

СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ ФТОРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ

^{1,2}Евсеев Г.С., ¹Кочелаков Д.В., ¹Макаренко А.М., ¹Пищур Д.П.,
^{1,2}Крючкова Н.А., ¹Викулова Е.С.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

e-mail: g.evseev@g.nsu.ru

MgF₂ имеет низкий показатель преломления (около 1,38), обладает химической устойчивостью и механической прочностью, благодаря чему является одним из наиболее востребованных материалов для тонких антиотражающих слоев. Такие покрытия используют в различных областях, включая оптические приборы, дисплеи, фотоэлектрические и солнечные тепловые панели. Для их получения перспективен метод осаждения из газовой фазы (MOCVD), причем использование в качестве прекурсоров фторированных комплексов магния позволяет обойтись без дополнительных источников фтора: агрессивных F₂ и HF и дорогостоящих TiF₄ и TaF₅. Поэтому актуальной задачей является расширение библиотеки летучих фторированных комплексов магния.

Данная работа посвящена изучению влияния нейтрального лиганда на термические свойства прекурсоров для MOCVD [Mg(Q)(hfac)₂] (hfac = 1,1,1,5,5,5-гексафторо-2,4-пентандионат) Q = tmpda (N,N,N',N'-тетраметилпропилендиамин), bipy (2,2'-бипиридин), phen (1,10-фенантролин) в сравнении с модельным аналогом [Mg(tmeda)(hfac)₂] (tmeda = N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин) [1].

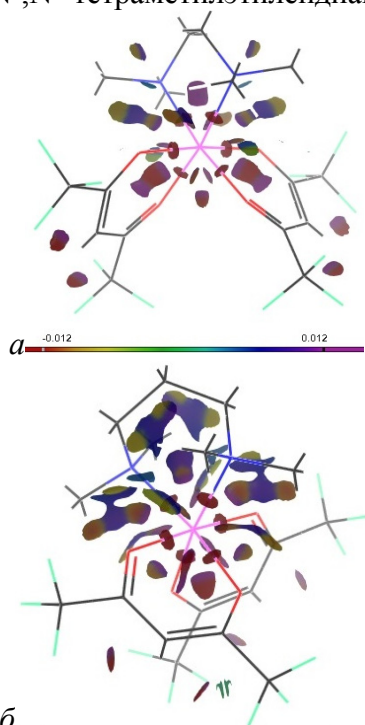


Рис. 1. Сравнение NCI для [Mg(Q)(hfac)₂] Q = tmeda (а), tmpda (б)

Следует отметить, что, в отличие от остальных лигандов, диамин tmpda не замещает аквалиганды из [Mg(H₂O)₂(hfac)₂] в растворе. Целевой [Mg(tmpda)(hfac)₂] образуется только при испарении аддукта [Mg(H₂O)₂(hfac)₂·2tmpda.

В докладе будет представлен анализ данных ДСК и тензиметрии (метод потока) в сочетании с обсуждением упаковки молекул в кристаллах. Это позволило объяснить уменьшение летучести и увеличение температуры плавления комплексов с ароматическими Q. Для оценки относительной стабильности комплексов, проведены DFT-эксперименты по нахождению преимущественного пути распада молекул (B3LYP/def2-TZVP, ωB97X-D/def2-TZVP) и изучение внутримолекулярных взаимодействий по теории Бейдера (B3LYP/TZ2P) и NCI (нековалентные взаимодействия, B3LYP/M6-31G(TM)+*).

DFT-эксперименты подтверждают, что отрыв нейтрального лиганда является наиболее выгодным путем дефрагментации молекул и объясняют большую лабильность tmpda, чем tmeda, в данном аспекте (рис. 1).

[1] E.S. Vikulova, K.V. Zherikova et al // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 11, N. 2. P. 849–856.

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ИМИНО-ГРУППЫ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ β -ИМИНОКЕТОНАТОВ МЕДИ

^{1,2}Жежера М.Е., ²Кочелаков Д.В., ²Сухих А.С., ³Курыкин М.А., ²Пищур Д.П.,
²Сысоев С.В., ²Викулова Е.С.

¹НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

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

³ИНЭОС РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334

e-mail: m.zhezhera@g.nsu.ru

β -Иминокетонаты меди(II), $\text{Cu}(\text{R}_1\text{-C}(\text{NR})\text{-CH-C}(\text{O})\text{-R}_2)_2$, представляют интерес как летучие прекурсоры для процессов химического газофазного осаждения тонких плёнок. Термические свойства комплексов зависят от строения лиганда. Исследование разных β -иминокетонатов позволяет составить базу соединений для подбора прекурсоров под конкретные условия процесса. Данная работа сфокусирована на выявлении влияния положения имино-группы на термические свойства комплексов и исходных β -иминокетонов, поскольку этот аспект ранее не изучался. В качестве объектов исследования выбраны производные со фторированным заместителем в углеродном скелете (формулы исследованных комплексов представлены на рис. 1).

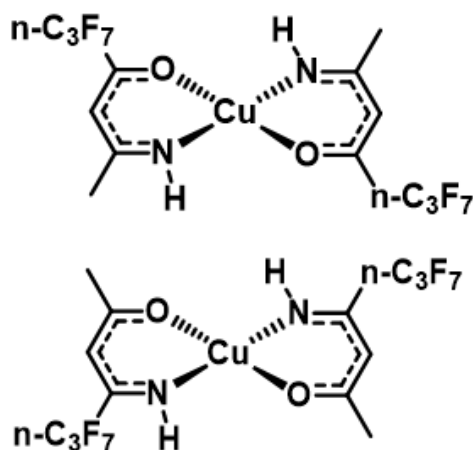


Рис. 1. Новые β -иминокетонаты меди(II), $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ (внизу) и $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$ (вверху).

β -Иминокетоны были охарактеризованы с помощью элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии. С помощью РСА показано, что HL_1 кристаллизуется в моноклинной сингонии, а HL_2 – в орторомбической, причем при $T < 200$ К кристалл растрескивается.

Комплексы меди(II) получали по реакции свежесосажденного $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с соответствующим β -иминокетоном в минимальном количестве растворителя и очищали перекристаллизацией/вакуумной сублимацией. Соединения характеризовали данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Методом РСА показано наличие *цис-транс*-изомеров для $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$, тогда как для $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$ найден *транс*-изомер.

Фазовый состав всех образцов контролировали методом РФА. Термические свойства комплексов и β -иминокетонов исследованы с помощью ТГА (атмосфера He) и ДСК (закрытый Al тигль). Показано, что новые комплексы с увеличенным фторированным заместителем являются более летучими и низкоплавкими (110–120°C) по сравнению с аналогом $\text{Cu}(\text{ktf})_2$ ($\text{R} = \text{H}$, $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CF}_3$, 189°C [1]). Проводится измерение давления насыщенного пара комплексов $\text{Cu}(\text{L}_1)_2$ и $\text{Cu}(\text{L}_2)_2$ методом потока.

Авторы благодарят Химической исследовательской ЦКП СО РАН (НИОХ СО РАН) за элементный анализ и запись ЯМР-спектров.

[1] Baidina I. A. et al. // J. Struct. Chem. 2003. V. 44, N. 3. P. 448–456.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОМПЛЕКСОВ M(cod)(hfac) – ПРЕКУРСОРОВ
В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Жерикова К.В., Викулова Е.С., Морозова Н.Б.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
ksenia@niic.nsc.ru

Разнолигандным комплексам металлов с β -дикетонатными и нейтральными лигандами $[M(L)(\beta\text{-дикетонат})]$ ($M = \text{Cu, Ir, Ag}$ и др.; $L = 1,5\text{-циклоктадиен, циклопентадиен, карбонил}$ и др.) уделяют особое внимание, поскольку соединения данного типа показали свою эффективность в процессах химического газофазного осаждения металлсодержащих материалов различного назначения. Важную основу эффективного процесса составляют количественные данные о парообразовании (температурные зависимости давления насыщенных паров) и термическом поведении в конденсированной фазе (термическая устойчивость, фазовые переходы) используемого прекурсора. Любые новые термические и термодинамические данные по какому-либо соединению из этого класса имеют не только практическую значимость для технологических процессов, использующих изученный прекурсор, или фундаментальную – для накопления надежных термодинамических данных, но и формируют базис для поиска корреляций, которые позволят проводить оценку свойств тех комплексов, экспериментальные исследования по которым провести невозможно (например, комплексов серебра(I)).

В рамках данной работы представлены новые данные о термическом поведении и процессах сублимации и плавления (циклооктадиен-1,5)(гексафторацетилацетонато)меди, $[\text{Cu}(\text{cod})(\text{hfac})]$ и проведено сравнение с уже опубликованными нами ранее данными по аналогичному комплексу иридия, $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{hfac})]$ [1–3]. Термические свойства в конденсированной фазе исследованы методами термического анализа, дифференциально-термического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, определены температура, энтальпия и энтропия плавления комплексов. Эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы и методом потока получены температурные зависимости давления насыщенного пара соединений, при обработке которых рассчитаны термодинамические характеристики процесса сублимации при средней и стандартной температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-15-00222-П).

[1] Vikulova E.S., Karakovskaya K.I., Ilyin I.Y. *et al.* //Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23, N 16. P. 9889–9899.

[2] Жерикова К.В., Макаренко А.М., Караковская К.И. и др. //ЖОХ. 2021. Т.91, № 10. С. 1548–1557.

[3] Vikulova, E.S., Ilyin, I.Y., Karakovskaya, K.I. *et al.* //J. Coord. Chem. 2016. V. 69, N 15. P. 2281–2290.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕЛЛУРА

^{1,2}Зеленина Л.Н., ¹Чусова Т.П., ¹Коробейников Н.А., ¹Усольцев А.Н.
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090
e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

Химия полигалогенидов в настоящее время привлекает большое внимание. Помимо очевидного фундаментального интереса, такого как открытие новых структурных типов благодаря связыванию галогенов, полигалогениды перспективны для применений в фотовольтаических системах. Практическое применение полибромидных соединений связано в основном с цинк-бромными проточными редокс-батареями, в которых бромиды крупных органических катионов используются для связывания молекулярного брома, тем самым увеличивая ресурс аккумулятора. Для оптимизации получения функциональных материалов необходимо изучение термодинамических свойств этих соединений: термической стабильности полигалогенидных комплексов и количественных характеристик возможных химических превращений, происходящих в процессе работы с этими соединениями.

Ранее нами были получены термодинамические характеристики процессов испарения брома из бромвисмутатных комплексов $(\text{PyH})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)]$, $(\text{N-MePy})_3[\text{Bi}_2\text{Br}_9(\text{Br}_2)]$ [1]. Таким образом, настоящая работа является продолжением детальных исследований термодинамических аспектов формирования полибромидных комплексов.

Давление насыщенного и ненасыщенного пара Br_2 над твердыми полибромтеллуратами состава $(\text{cation})_2\{[\text{TeBr}_6](\text{Br}_2)\}$ ($\text{cation} = \text{Me}_4\text{N}^+, \text{Et}_4\text{N}^+$) измерено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в широком интервале температур ($292.7 \leq T, \text{K} \leq 543.8$), давлений ($110 \leq p, \text{Па} \leq 77530$) и концентраций Br_2 ($0.32 \leq m_{\text{Br}_2}/V, \text{г дм}^{-3} \leq 4.61$). Точность измерения давления на тензиметрической установке $\pm 60 \text{ Па}$, температуры $\pm 0.5 \text{ К}$.

Из экспериментальных данных определена термическая стабильность этих соединений ($T_{\text{разл}}$), доказана физико-химическая модель парообразования, рассчитаны термодинамические характеристики процесса испарения брома, связывающего фрагменты аниона полибромтеллуратов ($\Delta_{\text{пр}}H^\circ_T, \Delta_{\text{пр}}S^\circ_T, \ln p = f(1/T)$), а также оценены энергии связи октаэдра $[\text{TeBr}_6]$ с Br_2 ($\Delta_{\text{св}}G^\circ_T$). Проведено сравнение полученных результатов с изученными ранее полибромидными комплексами висмута [1].

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700314-5 и № 121031700313-8).

[1] Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A. V., et al. // J. Chem. Thermodyn. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 141. P. 105958p.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ МЕТОДОМ КВАЗИРАВНОВЕСНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

¹Ковалев И.В., ¹Гуськов Р.Д., ^{1,2}Гонгола М.И., ¹Попов М.П., ¹Немудрый А.П.

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

²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

Нестехиометрические оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью привлекают большое внимание благодаря их применимости в качестве катодных материалов для топливных элементов, разделительных мембран для производства кислорода и кислородных датчиков. Одним из таких оксидов является нестехиометрический оксид $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$, обладающий высокой ионной и электронной проводимостью и высокой каталитической активностью в реакциях кислородного обмена. Поскольку оксиды используются в высокотемпературной области при различных значениях парциального давления кислорода, стехиометрия оксида может изменяться в широких пределах, оказывая влияние на кристаллическую и электронную структуру оксида и его магнитные свойства [1], что, в свою очередь, влияет на каталитические и транспортные свойства оксида. В этой связи особый интерес представляет связь между электронной структурой оксида и термодинамическими характеристиками оксида. В ряде работ было показано, что описание равновесных свойств кобальт-содержащих оксидов следует рассматривать с точки зрения металлоподобного строения электронной зоны, степень заполнения которой определяет уровень Ферми электронов [2].

В качестве объекта исследования был выбран перовскитоподобный оксид со смешанной проводимостью $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. Данная система относится к популярным катодным составам топливных элементов. Для синтезированных образцов методом квазирав-

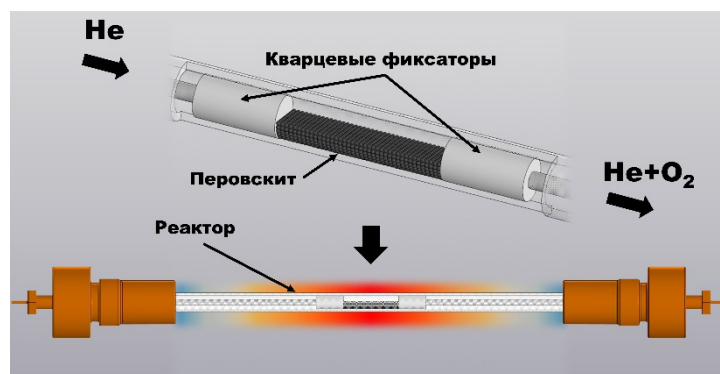


Рис. 1. Схема реактора

новесного выделения кислорода были построены непрерывные изотермы « $\lg p\text{O}_2 - 3-\delta$ » для различных температур (рис. 1), из которых определены условия для изостехиометрических кинетических измерений, – оценен вклад химического потенциала электронов в $\mu\text{O}_2(\delta)$, – плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми и его зависимость от кислородной нестехиометрии. Рас-

считаны химические потенциалы кислорода в оксиде и соответствующие вклады энтальпии и энтропии в зависимости от кислородной нестехиометрии δ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10200).

[1] Petrov A. N. et al. //Solid State Ionics. – 1995. – Т. 80. – №. 3-4. – С. 189-199.

[2] Lankhorst M. H. R., Bouwmeester H. J. M., Verweij H. //Journal of solid state chemistry. – 1997. – Т. 133. – №. 2. – С. 555-567.

**ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ
РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ
СИСТЕМ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА**

¹Коннова М.Е., ¹Востриков С.В., ²Веревкин С.П.
¹ФГБОУ ВО СамГТУ, г. Самара, ул. Первомайская, д. 18, 443100
²*Institute of Chemistry, University of Rostock, Germany*
e-mail: mariaknv@gmail.com

Концепция хранения водорода в химически связанном виде, путем его присоединения к ненасыщенным молекулам, таким как ароматические углеводороды или ненасыщенные гетероциклы, выглядит привлекательной альтернативой другим способам хранения водорода. Это связано с тем, что используемые для накопления водорода соединения по своим физико-химическим свойствам мало чем отличаются от традиционных моторных топлив и для их хранения и транспортирования может быть использована вся существующая топливная инфраструктура.

Процесс присоединения водорода к жидким органическим носителям водорода (гидрирование) является каталитическим, также, как и обратная экстракция водорода за счет реакции дегидрирования. При этом дегидрирование является эндотермическим процессом и требует существенных затрат энергии.

Очевидно, что для оценки эффективности системы в качестве носителя водорода необходимо выполнение термодинамического анализа последовательности реакций гидрирования-дегидрирования с участием всех промежуточных соединений. Знание теплового эффекта позволяет определить тепловые затраты при использовании жидкого органического носителя, а информация о константах равновесия гидрирования-дегидрирования на каждой стадии процесса позволяет прогнозировать составы реакционных масс.

Таким образом, в данной работе были измерены тепловые эффекты реакций гидрирования в жидкой и газовой фазах некоторых потенциальных органических носителей водорода из классов ароматических полициклических углеводородов и N-гетероциклических соединений.

АНОМАЛИЯ В ПОВЕДЕНИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ БИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПАЛЛАДИЯ

Кузин Т.М., Беспятов М.А., Гельфонд Н.В., Корольков И.В.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: kuzin@niic.nsc.ru

Бета-дикетонаты палладия являются перспективными комплексами для использования в качестве прекурсоров в CVD-технологии для получения тонких пленок. Использование тонких плёнок обусловлено малым количеством используемого металла при сохранении большой площади соприкосновения в осуществляемых реакциях. Для оптимизации процессов получения тонких пленок требуется подробная информация о различных физико-химических свойствах прекурсоров, включая термодинамические свойства. В работе представлены результаты экспериментальных исследований теплоемкости бис-гексафторацетилацетоната палладия $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ в интервале температур от 5 до 310 К.

Синтез образца $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ подробно описан в работе [1]. Перед исследованиями образец был дополнительно очищен с помощью пересублимации в вакууме и охарактеризован методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, химического анализа. Чистота конечного соединения не ниже 99.8%.

Теплоемкость $C_{p,m}(T)$ образца $\text{Pd}(\text{hfac})_2$ измеряли в диапазоне 5–310 К адиабатическим методом на установке, подробно описанной в [2]. Для сглаживания экспериментальных значений теплоемкости использовали программу CpFit [3]. По сглаженной зависимости $C_{p,m}(T)$ рассчитаны термодинамические функции (энтропия, приращение энтальпии, приведенная энергия Гиббса) в интервале 0 – 310 К.

Фононная составляющая является основной в теплоемкости этого комплекса. На основе полученных данных о теплоемкости был проведен расчёт межмолекулярной и внутримолекулярной компоненты теплоемкости. Полученные данные были проанализированы в сравнении с литературными данными для других бета-дикетонатов металлов.

В функциональном поведении теплоемкости обнаружена аномалия при $T_c \approx 240$ К, которая указывает на фазовый переход второго рода в указанной области температур. Для выяснения природы аномалии были проведены исследования структуры в интервале температур от 140 до 250 К. Однако в этом интервале температур дифракционная картина не изменяется, следовательно, аномалия в теплоемкости не связана с изменением структуры комплекса. Поэтому для объяснения природы наблюдаемой аномалии требуется проведение дальнейших специальных исследований.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

[1] Жаркова Г.И., Стабников П.А., Сысоев С.В. и др. // ЖСХ. 2005. Т.46. С. 320.

[2] Bespyatov M.A. // J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65. P. 5218.

[3] Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. // Calphad. 2018. V. 61. P.50.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ И $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$

^{1,2}Коржнева К.Е., ^{1,2}Лобанов С.И., ^{2,3}Громилов С.А., ^{2,3}Сухих А.С.,

^{1,2}Исаенко Л.И., ^{1,2}Курусь А.Ф.

¹ИГМ СО РАН, Ак. Коптюга 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, Пирогова 1, Новосибирск

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

e-mail: korzhnevake@igm.nsc.ru

Многокомпонентные халькогенидные нелинейные кристаллы обладают большим структурным разнообразием. Для таких структур характерно наличие фазовых переходов, стабильной и метастабильной фаз, причинами которых могут быть: большое отклонение от стехиометрии, влияние внешних факторов (давление, температура), замещение атомов решетки. Одним из важных направлений для оценки реального потенциала любого кристалла является изучение его тепловых свойств, так как они влияют на рост кристалла и его использование.

Задачей данной работы было изучение структурных особенностей смешанных монокристаллов $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ и $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$, а также изменение параметров элементарной ячейки в диапазоне температур 100-300 К.

Монокристалл $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ выращен в вертикальной двухзонной печи по методу Бриджмена. Температура кристаллизации этой фазы составила 850°C. На поверхности кристалла $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ с помощью рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов были обнаружены единичные микрокристаллы $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$.

Разницу в положении атомов в решетках структур $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ и LiInSe_2 показало, что эти две структуры инвертированы друг относительно друга (энантиомеры). Аналогичное различие было обнаружено в структурах $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ и AgInSe_2 .

Параметры элементарной ячейки a , b , c и объем $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ увеличиваются при нагревании и уменьшаются при охлаждении. Таким образом, эта фаза обладает свойством теплового расширения во всех кристаллографических направлениях. Другая ситуация наблюдается в $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ параметр ячейки a с повышением температуры увеличивается, в то время как параметр ячейки c заметно уменьшается. Изучение атомного механизма анизотропного расширения показало, что тетраэдр InSe_4 является “жестким”, а тетраэдр $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ - более “эластичный”. Удлинение связи $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se}$ приводит к увеличению угла In-In-In и способности соседних жестких тетраэдров InSe_4 вращаться относительно друг друга. Этот эффект непосредственно вызывает увеличение проекции вдоль оси a и уменьшение проекции вдоль оси c . Такое поведение $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ объясняется синергетическим эффектом между модификацией “жестких” тетраэдров InSe_4 и “эластичных” тетраэдров $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$.

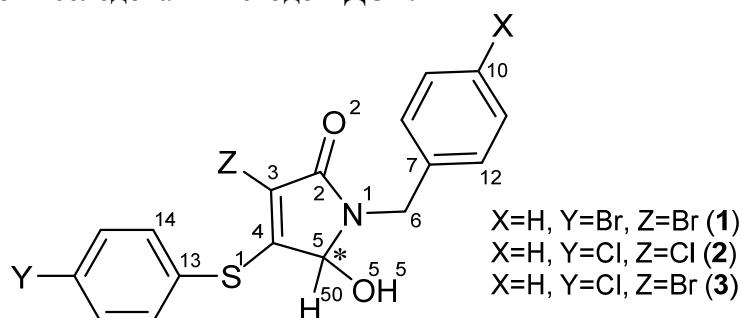
Таким образом основой структур $\text{Li}_{0.55}\text{Ag}_{0.45}\text{InSe}_2$ и $\text{Li}_{0.37}\text{Ag}_{0.63}\text{InSe}_2$ являются “жесткие” тетраэдры InSe_4 и “эластичные” тетраэдры $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$.

Рентгеноструктурные исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда, Россия (№19-12-00085-П). Синтез кристаллов выполнен в Институте геологии и минералогии СО РАН, Министерство образования и науки, Россия.

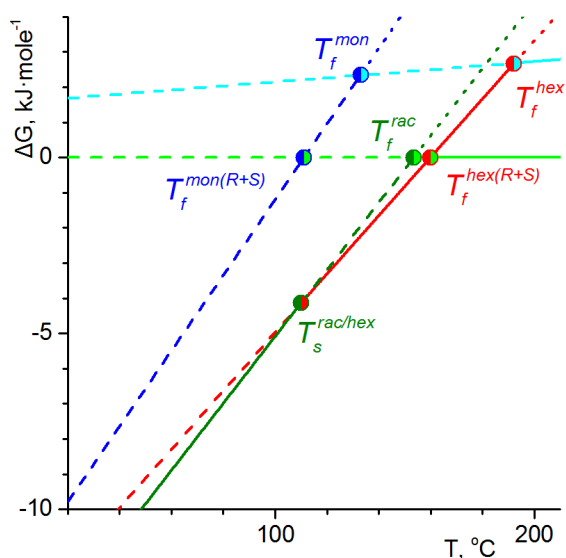
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ СЛОЖНЫХ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ

Лодочникова О.А., Файзуллин Р.Р., Герасимова Д.П., Захарычев Д.В.
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ
Казанский научный центр РАН, ул. Акад. Арбузова, 8, Казань, 420088
e-mail: olga@iopc.ru

Представлена серия тиопроизводных азотсодержащего гетероцикла 5-гидрокси-3-пирролин-2-она, способных формировать в процессе кристаллизации широкий набор стереохимически различных фаз, температурные условия их существования и условия взаимных переходов исследованы методом ДСК.



Соединения **1** и **2** демонстрируют фантастическое «дважды энантиофобное» поведение – а именно, они образуют по два полиморфных рацемических конгломерата на фоне полного отсутствия какой бы то ни было рацемической модификации. Подробное исследование данных соединений на предмет кристаллизации из различных растворителей, при разных температурах, посредством суспензионных экспериментов, а также из расплава, показало наличие только двух фаз-конгломератов, структура которых была расшифрована в пространственных группах $P2_1$ и $P6_1(P6_5)$. На основании данных ДСК сделан вывод о стабильности моноклинного конгломерата при нормальных условиях, а гексагонального – при высоких температурах.



Для соединения **3** нами получены три кристаллические фазы – два нормальных конгломерата и нормальный рацемат. По термохимическим данным, моноклинный конгломерат нестабилен во всем температурном диапазоне, в то время как гексагональный конгломерат и моноклинный рацемат меняются местами в зависимости от температуры (рисунок 1).

Рис. 1. Температурная зависимость соотношений свободных энергий кристаллических фаз соединения **3**.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00284).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС- β -ДИКЕТОНАТОВ СКАНДИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Макаренко А.М., Жерикова К.В., Сысоев С.В., Сартакова А.В., Пищур Д.П.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: alexmakarenko@niic.nsc.ru

Летучие соединения металлов с β -дикетонами широко используются в качестве прекурсоров для получения различных функциональных плёнок и покрытий методом МОСVD. Первой стадией этого процесса является парообразование прекурсора(ов), поэтому для подбора прецизионных условий осаждения необходимо иметь надёжные знания об их давлении паров и термодинамических характеристиках сублимации или испарения (энтальпия и энтропия), которые значительно различаются в зависимости от комбинации центрального атома и лигандного окружения.

С целью получения достоверных термодинамических величин мы начали разработку методики по диагностированию качества термодинамических данных, суть которой состоит в коррелировании энтальпий испарения исследуемых *трис*- β -дикетонатов металлов с рядом достоверных энтальпий испарения *трис*- β -дикетонатов других металлов. С помощью полученных нами проверенных наборов термодинамических характеристик комплексов Sc(III) и Fe(III) с наиболее распространёнными лигандами данная методика была апробирована на ряде аналогичных комплексов Ir(III). Одним из способов расширения методики является увеличение количества комплексов металлов с разными лигандами.

В данной работе мы провели термодинамическое исследование ряда β -дикетонатов Sc(III) с различными терминальными заместителями в лигандах: CH₃, Et, ¹Pr, ¹Bu, Ph, CF₃, CHF₂, C₂F₅, C₃F₇; некоторые из которых были получены впервые. Методом ДСК получен набор энтальпий и энтропий плавления, полученные впервые комплексы являлись низкоплавкими. Тензиметрические эксперименты были проведены методом потока и статическим методом с мембранным нуль-манометром, из полученных температурных зависимостей давления насыщенных паров были рассчитаны энтальпии и энтропии парообразования. С использованием ранее разработанной нами методике отнесения термодинамических характеристик к единой температуре, все полученные данные были приведены к стандартной температуре (298,15 K).

Таким образом, в результате проделанной работы мы расширили нашу диагностическую методику путём увеличения набора β -дикетонатов Sc(III) с достоверными термодинамическими данными. При этом несколько впервые полученных соединений являются низкоплавкими, термически стабильными, а также обладают высокой летучестью, что делает их крайне перспективными прекурсорами МОСVD.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ и правительства Новосибирской области (грант № 22-23-20182).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ГИДРАТАЦИИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Серeda В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: dmitry.malyshkin@urfu.ru

Настоящая работа была направлена на калориметрическое исследование термодинамики гидратации различных материалов, таких как природные цеолиты, $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$ и $BaCo_{1-x}RE_xO_{3-\delta}$ (RE – редкоземельный элемент).

Калориметрические измерения были выполнены с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) оригинальной конструкции. Калориметрическая ячейка состояла из двух одинаковых корундовых тиглей с термобатареей в виде 16 (по 8 на каждый тигель) термопарных спаев К-типа, жестко закрепленных по бокам тиглей. Два платиновых тигля, один из которых пустой, а другой содержал около 0.5 г. образца, были вставлены в корундовые. Затем калориметрическую ячейку помещали в печь и выдерживали при заданной температуре в 50 мл·мин⁻¹ потоке сухого ($\lg(pH_2O) = -4.0$ атм) газа в течение не менее 48 часов для достижения равновесного содержания воды в образце. Входящий газ сушили, пропуская его через колонку с предварительно отожженными цеолитами. Энтальпии измеряли во время гидратации образца, которое следовало за резким переключением потока подаваемого газа с сухого на влажный ($\lg(pH_2O) = -1.8$ атм). Увлажнение сухого газа осуществляли путем пропускания его через воду внутри небольшого термостата, управляемого элементом Пельтье. Конкретные значения парциального давления водяного пара до и после эксперимента по переключению были измерены с помощью откалиброванных на заводе датчиков относительной влажности SHT31 (Sensirion, Швейцария). Датчики были установлены на элементе Пельтье для контроля их температуры, что значительно расширило диапазон измерения влажности. Эксперимент по гидратации повторяли, по крайней мере, 3 раза при каждой температуре. Калибровку измерительной установки по температуре и чувствительности проводили по плавлению высокочистых металлов в режиме сканирования с различными скоростями нагрева, а коэффициент чувствительности, экстраполированный на нулевую скорость нагрева, был использован для расчета теплоты гидратации.

Температурную зависимость равновесного содержания воды в образцах в сухой и влажной атмосферах измеряли термогравиметрическим методом с использованием микровесов CI Precision (Великобритания). Задание и контроль парциального давления паров воды во время эксперимента осуществляли описанным выше способом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-03-2021-051/5).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МАРШРУТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРТОНИНА С АДИПИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И КВЕРЦЕТИНОМ

Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

Серотонин - один из нейромедиаторов нервной системы человека участвует в передаче сигналов между нервными клетками, обеспечивает контроль уровня болевой чувствительности и прохождения пищи через кишечник, обладает успокаивающим действием на организмы человека и животных. Разрабатываются способы введения серотонина в организм. Серотонин токсичен при внутривенном введении для крупных млекопитающих. Известно о возможности связывания серотонина с адипиновой кислотой, что в последующем может дать возможность введения этого комплекса через желудочно-кишечный тракт. Интригующей может оказаться возможность введения в организм комплекса серотонина с кверцетином, где каждый из компонентов порознь обладает своими свойствами, а сам комплекс мог бы безопасно распадаться на эти компоненты.

Обращаясь к структурным формулам реагентов (серотонин и адипиновая кислота), отметим в них наличие активных центров гидроксильных (оба реагента) и аминного типа (серотонин). Взаимодействие гидроксильных групп приведет к образованию сложноэфирной связи, аминогруппы и гидроксильной группы - к образованию амидной связи. Учитывая, что адипиновая кислота является кислотой средней силы, возможно взаимодействие карбоксильной группы кислоты с аминогруппой серотонина по типу образования аммонийной соли ...NH₄-OOC... Последняя, в свою очередь, может превратиться в амид с отщеплением молекулы воды. Проведено квантово-химическое моделирование молекул в среде Gaussian 09, B3LYP/6-31+G**, PCM-модель. Для каждого из вариантов находились энергии Гиббса (ΔG) как реагентов, возможных продуктов реакции, так и изменение ΔG названных маршрутов превращения.

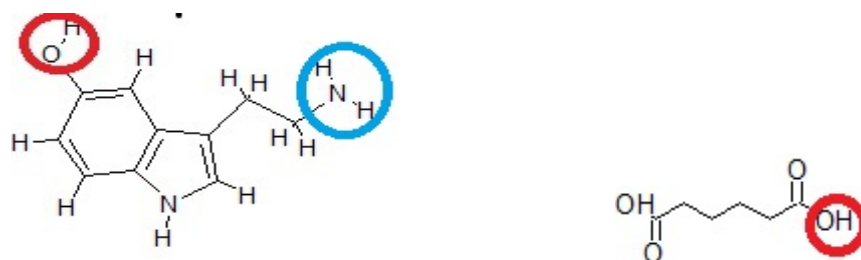


Рис.1. Структурная формула серотонина и адипиновой кислоты

Полученные результаты показывают, что минимум изменения энергии Гиббса реакции отмечается при взаимодействии адипиновой кислоты с серотонином по типу образования аммонийной соли. В этом случае ΔG (298 К, водная среда) = +20 кДж/моль – слабая положительная величина, превращение возможно.

Аналогичным образом может быть рассмотрено взаимодействие серотонина с другими кислотами средней силы, в том числе с полифенолами, что открывает новые возможности для синтеза комплексных препаратов.

The work was supported by the Project of ISSCM SB RAS No. 121032500067-9.

Работа была выполнена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ АЛЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

¹Маркин А.В., ¹Сологубов С.С., ¹Горюнова П.Е., ¹Смирнова Н.Н., ²Шифрина З.Б.

¹Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603022

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119334

E-mail: markin@calorimetry-center.ru

Дендримеры – это наноразмерные сферические макромолекулы, обладающие монодисперсностью и сверхразветвленной архитектурой. Они состоят из трех основных структурных элементов: ядра (многофункциональная разветвляющаяся молекула); дендронов, последовательно формирующих слои (генерации) дендримеров; концевых функциональных групп, играющих ключевую роль в различных свойствах дендримеров. Благодаря уникальному строению и ценным физико-химическим свойствам они являются перспективными объектами для использования в биомедицине (молекулярные контейнеры для целевой доставки лекарственных препаратов), катализе (термически устойчивые носители), фотонике и молекулярной электронике (высококочувствительные сенсоры).

В работе определены температурные зависимости теплоемкости карбосилановых дендримеров первой ($G1 \{Si\}_{13}[All]_8$) и второй ($G2 \{Si\}_{29}[All]_{16}$) генерации с концевыми аллильными группами (рис. 1) в интервале 6–350 К с использованием прецизионной адиабатической вакуумной калориметрии. Выявлены физические превращения дендримеров: низкотемпературная структурная аномалия и расстеклование. По полученным экспериментальным данным рассчитан комплекс стандартных термодинамических функций дендримеров (энтальпия, энтропия, функция Гиббса) для области от $T \rightarrow 0$ до 350 К. На основании сравнительного анализа термодинамических свойств установлено, что изменение химической природы молекулярного скелета и внешнего слоя дендримеров позволяет регулировать их температуру расстеклования, которая определяет эксплуатационные свойства новых полимерных материалов.

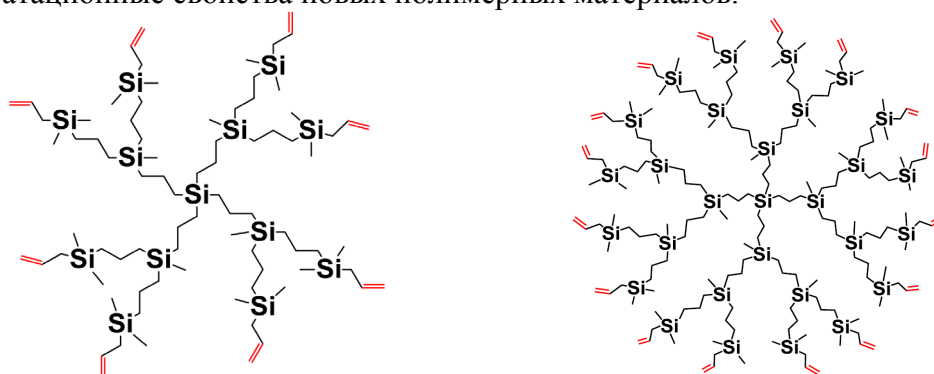


Рис. 1. Молекулярные структуры карбосилановых дендримеров первой и второй генерации с концевыми аллильными группами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЁНОК ГЕМАТИТА

Меренцова К.А., Носов А.П., Артемьев М.С., Десятников И.А.,
Изюров В.В., Дубинин С.С.

ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской 18, Екатеринбург, 620108.
e-mail: merencovak@imp.uran.ru

Оксиды железа различных составов являются экологически чистыми материалами и перспективными материалами для таких высокотехнологичных отраслей, как микро- и оптоэлектроника, информатика, робототехника [1]. В последнее время особое внимание уделяется фазе гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) как перспективному материалу для антиферромагнитной спинтроники [2]. Гематит обладает уникальными магнитными свойствами: он является антиферромагнетиком ниже температуры Морина 260 К и «слабым» ферромагнетиком в диапазоне температур от 260 К до температуры Нееля 950 К, выше которой он парамагнитен. Гематит – центрально-симметричный антиферромагнетик с четной главной осью симметрии, в котором «слабый» ферромагнетизм обусловлен симметрией магнитных подрешеток и анизотропным сверхобменным взаимодействием [3]. Основные исследования физических свойств гематита были выполнены на объемных материалах (моно- и поликристаллах). Между тем, сейчас в современных приложениях наноспинтроники востребованы прежде всего тонкие пленки и наногетероструктуры на их основе. Целью работы было получение тонких плёнок гематита на монокристаллических подложках сапфира ($c\text{-Al}_2\text{O}_3$) и исследование их фазового состава в зависимости от температуры послеростовой термообработки на воздухе.

Тонкие пленки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были получены методом магнетронного распыления на переменном токе стехиометрической мишени, полученной

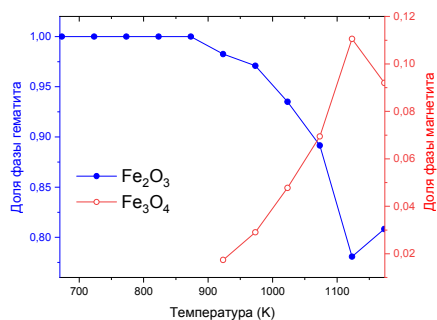


Рис. 1. Зависимость фазового состава плёнок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (100 нм) от температуры термообработки

методом твердофазного синтеза. Распыление проводили в атмосфере 90%Ar + 10%O₂ при температуре подложки 473 К. При мощности разряда 100 Вт скорость роста пленки составляла ~ 0,43 нм/мин. Полученные пленки термообработывали *ex-situ* на воздухе при фиксированных температурах в диапазоне 673–1173 К в течение 3 часов. Фазовый состав пленок определяли с использованием рентгеновского дифрактометра Panalytical по результатам съемки $\theta - 2\theta$ дифрактограмм в больших углах.

На рис. 1 видно, что при температурах термообработки до 973 К образцы являются однофазными. Единственной фазой является гематит. С 1023 К начинается формирование дополнительной фазы магнетита Fe_3O_4 , доля которой возрастает с ростом температуры за счет уменьшения доли фазы гематита.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (тема «Функция» № 122021000035-6).

[1] X. Liu, W. Si, J. Zhang et al. // Sci. Rep. 2014. v. 4, p.1–8.

[2] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi et al. // Rev. Mod. Phys. 2018. V.90. p. 15005.

[3] T. Moriya // Phys. Rev. 1960. v.120. p. 91–98.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА–БУТАНОЛ–БУТИЛАЦЕТАТ–ВОДА

Мисиков Г.Х., Володина Н.Ю., Самаров А.А., Тойкка М.А., Тойкка А.М.
СПбГУ, Университетская наб., д. 7-9, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: st062450@student.spbu.ru, zakgeor@list.ru

Целью работы являлся анализ термодинамических и кинетических закономерностей поведения многокомпонентных реакционных систем со сложным характером межмолекулярных взаимодействий. Совместное рассмотрение указанных закономерностей на основе данных о фазовых и химических равновесиях, а также о скорости химических реакций представляет очевидный интерес как в фундаментальном, так и практическом отношении. Компоненты рассматриваемой системы, бутанол и бутилацетат, имеют известную значимость для технологии материалов широкого назначения, в том числе, лакокрасочной промышленности и энергетики, например, для производства биодизельного топлива. В процессе синтеза бутилацетата образуется реакционная смесь, образованная указанными компонентами, кислотой и водой. Очевидно, что данные о термодинамико-кинетических свойствах этой смеси необходимы для научной организации синтеза и разделения, промышленного проектирования совмещенных реакционно-масообменных процессов.

В сообщении представлены новые данные о фазовых равновесиях в четырехкомпонентной системе, критических состояниях и кинетике реакции этерификации при 323.15 К. Анализ равновесных фаз жидкость–жидкость и жидкость–пар проводился методом газовой хроматографии, так же определялись составы в ходе кинетических экспериментов. Составы критических фаз устанавливали изотермическим титрованием на помутнение/просветление (cloud point technique). Для определения состава и давления пара применялся циркуляционный метод – модифицированный эбулиометр Свентославского (с возможностью отбора проб пара и жидкости). Несмотря на протекание в системе химической реакции, ее скорость, в отсутствие катализатора, пренебрежимо мала, что позволяет, в рамках концепции о частичном равновесии, получить корректные термодинамические данные. Проведено также сравнение результатов экспериментов с литературными данными [1, 2].

На основании полученной информации о давлениях паров и составах равновесных фаз рассчитывались значения активностей компонентов и химического сродства. Изучение закономерностей изменения химического сродства в ходе реакции проводилось для двух реакционных линий: в околокритической области и вдали от неё. Для других областей тетраэдра составов закономерности изменения термодинамико-кинетических свойств оценивались с помощью теоретических расчетов по моделям локального состава (UNIFAC и NRTL), также с привлечением результатов эксперимента.

В частности, обнаружено наличие перегиба на кривой зависимости химического сродства от состава в связи с расслоением системы, а также замедление изменения химического сродства при приближении к бинодали как в околокритической области, так и вдали от критического состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00038).

[1] Smirnov A., Sadaeva A., Podryadova K., Toikka M. //Fluid Phase Equilibria. 2019. V. 493. P. 102-108.

[2] Smirnov A., Samarov A., Toikka M. //J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. P. 1466-1474.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Мусихин А.Е., Миллер Е.Ф.

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

e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для создания болометрического детектора в экспериментах по поиску редких событий, включая поиск безнейтринного двойного бета-распада или непосредственное обнаружение темной материи. Это объясняется их уникальными оптическими свойствами, а также химической, термической и радиационной стойкостью [1]. Несмотря на широкий фронт исследования этих объектов, их теплофизические свойства изучены фрагментарно, а теплопроводность, особенно в области низких температур, практически не изучена. Работу по изучению теплопроводности молибдатов и вольфраматов металлов мы решили начать с достаточно изученного объекта – дивольфрамата натрия. Для этого соединения в литературе представлены экспериментальные данные о теплопроводности в интервале 50–573 К [2]. Также имеются данные о теплоемкости, полученные нами релаксационным методом в интервале 1,8–200 К [3], а также литературные данные о теплоемкости в интервале 53–296 К [4] и о приращении энтальпии в интервале 273–978 К [5]. Температура плавления $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ составляет 1004 К [6].

Монокристалл $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ для исследования был выращен методом Чохральского в условиях низких градиентов температуры [7]. Из полученного монокристалла были изготовлены прямоугольные образцы, имеющие размер 2,00x2,00x10,00 мм и ориентированные вдоль основных кристаллографических направлений [100] (*a*), [010] (*b*) и [001] (*c*). Измерения теплопроводности $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ осуществлялись на установке для исследования физических свойств материалов PPMS-9 (Quantum Design, США) в Ресурсном центре Научного парка СПбГУ в температурном интервале ~2–390 К.

Вычислены функции температуропроводности $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ в интервале 0–573 К, исходя из данных о плотности, данных о теплоемкости в широкой области температур [3–5], а также представленных в литературе [2] и полученных в настоящей работе температурных зависимостей теплопроводности $k(T)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-79-00070).

- [1] Nagorny S., Rusconi C. et al. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research A. 2020. V. 977. 164160.
- [2] Попов П.А., Скробов С.А. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1656–1658.
- [3] Мусихин А.Е., Миллер Е.Ф. // XV симп. с междунар. участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.
- [4] Weller W.W., Kelley K.K. // US Bur. Mines. 1963. Report No. 6191.
- [5] Liu S., Chen Q., Zhang P. // Thermochim. Acta. 2001. V. 371. P. 7–11.
- [6] Nolte G., Kordes E. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1969. V. 371. P. 149–155.
- [7] Григорьева В.Д., Шлегель В.Н. // XV симп. с междунар. участием «Термодинамика и материаловедение», Новосибирск, 3–7 июля 2023 г.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ

¹Назарова А.А., ¹Зеленина Л.Н., ¹Викулова Е.С., ²Крутских С.С., ¹Пищур Д.П.,
¹Гельфонд Н.В.

¹ИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

e-mail: nazarova@niic.nsc.ru

В последнее время все большее внимание привлекают тонкие пленки MgO и MgF₂, получаемые методом химического осаждения из газовой фазы (метод МОСVD). Оксид магния, MgO, широко используется при создании фотонных устройств связи из-за большой ширины запрещенной зоны (7,2 эВ), отличной термической стабильности ($T_{пл} = 2900^{\circ}\text{C}$) и электроизоляционных свойств ($\epsilon = 9.8$). Фторид магния нашел широкое применение в области инфракрасного и ультрафиолетового излучения, он объединяет широкий спектральный коэффициент пропускания и явление двойного лучепреломления. Материалы, созданные на основе MgF₂, используются для высокоэнергетических лазеров, а также широко применяются в качестве источника для создания антибликовых покрытий. Системные исследования термодинамических свойств веществ-предшественников нужны для оптимизации процессов МОСVD.

В работе был проведен синтез и идентификация соединений Mg(hfac)₂(tmeda), Mg(ptac)₂(tmeda), Mg(pfpac)₂(tmeda) и Mg(thd)₂(en) и изучено их термическое поведение методами ДТА/ТГ (Netzsch TG 209 F1), ДСК (Setaram 111, Netzsch 204 F1 Phoenix) и статической тензиметрии.

Синтез осуществлен по методике [1], идентификация проведена с помощью методов рентгенофазового, элементного анализа, а также ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Методами ДТА/ТГ в потоке гелия и ДСК в вакууме исследовано термическое поведение комплексов в конденсированной фазе. Из ДСК измерений получены характеристики процессов плавления ($T_{пл}$, $\Delta_{пл}H_{Тпл}$).

Статический метод с мембранным нуль-манометром использовали для измерения давления насыщенного и ненасыщенного пара. Ошибки измерения давления 0,3 Торр, температуры - 0,5 К [2]. Из экспериментальных данных получены температурные зависимости давления насыщенного пара для процессов сублимации и испарения, из которых рассчитаны термодинамические характеристики этих процессов ($\Delta_{субл}H$, $\Delta_{субл}S^{\circ}$, $\Delta_{исп}H$, $\Delta_{исп}S^{\circ}$). Приведенные данные использовались для оценки термодинамических характеристик процесса плавления и полученные результаты хорошо согласуются с калориметрическими данными. Проведенные исследования давления ненасыщенного пара показали, что в исследованном интервале температур соединения переходят из конденсированной фазы в газовую фазу с сохранением молекулярной формы.

Полученные данные планируется использовать для определения оптимальных условий проведения МОСVD процессов получения пленок оксида и фторида магния.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5) и за счет гранта Российского научного фонда (№ 21-73-00252, <https://rscf.ru/project/21-73-00252/>).

[1] Vikulova E.S., Sukhikh A.S., Mikhaylova M.A., Nazarova A.A., et. al. // Journal of Structural Chemistry. 2022. V. 63 (8). P. 1323.

[2] Zelenina L., Chusova T., Sapchenko S., et. al. // JCT. 67 (2013) 128.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА CuCrSe_2 ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ МЕДИ

Онищенко А.О., Постников М.С., Титов А.Н.
ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620049
e-mail: tolya_onishenko@mail.ru

CuCrSe_2 относится к классу слоистых антиферромагнитных соединений ACrX_2 (где $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Ag}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$). Кристаллическая структура CuCrSe_2 состоит из слоя Se-Cr-Se , разделенного немагнитным слоем моновалентных атомов меди. Атомы хрома занимают октаэдрические позиции в слое, а атомы меди занимают тетраэдрические позиции между слоями [1]. Такая кристаллическая структура позволяет производить деинтеркаляцию атомов, находящихся в межслоевом пространстве, химически мягкими методами, хорошо изученными для KCrSe_2 [2].

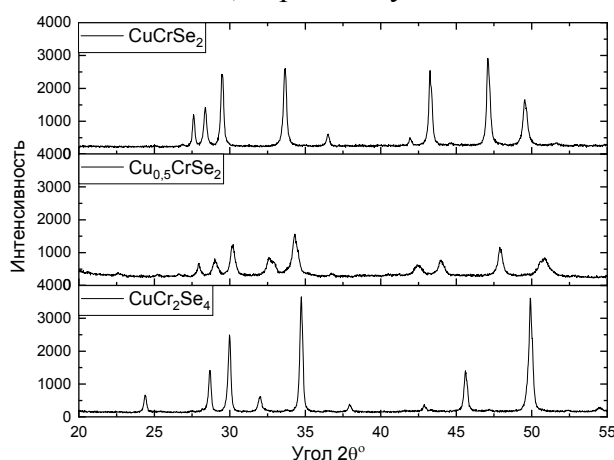


Рис. 1. Дифрактограмма CuCrSe_2 со слоистой структурой, $\text{Cu}_{0.5}\text{CrSe}_2$ после химической экстракции меди, и CuCr_2Se_4 полученного методом твердофазного синтеза.

Деинтеркаляция катионов с помощью химически мягких методов обеспечивает путь к синтезу новых слоистых соединений с новыми физическими и химическими свойствами, недоступными для обычных высокотемпературных методов твердофазного синтеза. Одним из примеров синтезированных таким способом соединений является CrSe_2 , Ван-дер-Ваальсовский материал, который перспективен в качестве стабильного на воздухе двумерного магнита [2]. Между CrSe_2 и CuCrSe_2 существует промежуточное соединение CuCr_2Se_4 или $\text{Cu}_{0.5}\text{CrSe}_2$, которое при твердофазном температурном синтезе упорядочивается с кристаллической структурой шпинели. Химический подход для получения слоистого соединения CuCr_2Se_4 не использовался ранее.

В этой работе мы провели температурный синтез CuCrSe_2 и CuCr_2Se_4 . Полученные составы были хорошо перемолоты и растворены в ацетонитриле с стехиометрически рассчитанным количеством йода, для получения $\text{Cu}_{0.5}\text{CrSe}_2$ и CrSe_2 из CuCrSe_2 и CuCr_2Se_4 соответственно. Продукты реакции были отфильтрованы и проанализированы при помощи сканирующей микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Результаты рентгеновской дифрактометрии указывают на слоистую структуру $\text{Cu}_{0.5}\text{CrSe}_2$, полученного химически мягким способом. Фотографии со сканирующего микроскопа для шпинели CuCr_2Se_4 свидетельствуют об отсутствии экстракции меди, что может быть вызвано низким коэффициентом диффузии при шпинельном упорядочении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №22-13-00361).

[1] Girish C. Tewari, T.S. Tripathi, Hisao Yamauchi, Maarit Karppinen, Materials Chemistry and Physics, **2014**, 145, 156-161.

[2] Xiaoyu Song et al. Chem. Mater. **2021**, 33, 8070–8078.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИС-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ СКАНДИЯ

Петухова Д.Е., Сартакова А.В, Афонин М.Ю., Сысоев С.В., Викулова Е.С.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: petukhova@niic.nsc.ru

Тонкие плёнки из индивидуального Sc_2O_3 и его комбинации с другими оксидами представляют интерес для микроэлектроники и оптических устройств. Например, введение Sc в решётку HfO_2 стабилизирует фазу кубического HfO_2 , обладающую высоким значением диэлектрической проницаемости [1]. При исследовании электрофизических свойств плёнок Hf-Sc-O найдены низкие значения токов утечки [2], что перспективно для создания элементов памяти.

Для получения подобных плёнок методом атомно-слоевого осаждения универсальным источником скандия является трис-метилциклопентадиенилскандия, $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$. Показано, что для реагентов $\text{Sc}(\text{MeCp})_3/\text{H}_2\text{O}$ самоограничивающийся рост реализуется в интервале температур 230–370°C, который перекрывается с окном роста плёнок многих индивидуальных оксидов. Для оптимизации параметров процесса парообразования металлосодержащего реагента необходимы количественные данные о его термических свойствах (стабильности и летучести). Однако для $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$ такие сведения не представлены в литературе. Данная работа посвящена исследованию стабильности $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$ в конденсированной фазе и процессов его парообразования.

$\text{Sc}(\text{MeCp})_3$ синтезирован в аппаратуре Шленка из ScCl_3 и KMеCp с выходом 78 %. Температура плавления полученного соединения составила 375 К.

Для исследования термической стабильности $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$, образцы в запаянных ампулах выдерживали при температурах 383, 423 и 453 К в течение 7 суток. Изменение состава контролировали с помощью ЯМР-спектроскопии.

Исследование процесса испарения при температурах (392,65–463,15) К проведено методом переноса в потоке He с гравиметрической регистрацией изменения массы образца. Во всем интервале, привес конденсата меньше потери массы в источнике в среднем на 20%. Таким образом, парообразование происходит на фоне частичного разложения. С использованием данных по сконденсированному веществу, получена оценочная температурная зависимость давления насыщенного пара: $\ln(p/p^0(\text{атм.})) = 18,52 - 11010/T$ ($\sigma^2 = 0,31 \cdot 10^6/T^2 - 1,42 \cdot 10^3/T + 1,655$). Определены термодинамические параметры испарения: $\Delta H^0_{431} = 91,5 \pm 4,6$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^0_{431} = 154 \pm 11$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Исследования парообразования при более высоких температурах проведены статическим методом с мембранным нуль-манометром.

Установлено, что давление насыщенных паров при испарении $\text{Sc}(\text{MeCp})_3$ близки к таковым для нефторированных бета-дикетонатов скандия (ацетилацетоната $\text{Sc}(\text{acac})_3$ и дипивалоилметаната $\text{Sc}(\text{thd})_3$).

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

[1] Петухова Д.Е., Викулова Е.С., Корольков И.В. и др. // ЖСХ. т.64. №3. 2023. С. 107605

[2] Smirnova T.P., A.A. Saraev, Korolkov I.V. // J. Cryst. Growth. 2019. № 523, P. 125156.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА СПЛАВА Al-2.3%V, КАК СЫРЬЯ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ

Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г., Попов Н.А.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: diablohulk@gmail.com

Одним из методов производства деталей 3Д-печатью является технология селективного лазерного сплавления (СЛС) металлических порошков. Развитие и расширения сферы использования этого направления требует разработки не только машин для аддитивного производства, но и получения порошкообразных материалов, являющихся сырьем для метода СЛС [1]. Широкое применение в процессах 3Д-печати в настоящее время нашли порошки Al и сплавы на его основе, производство которых осуществляется методом диспергирования расплавов нейтральными или инертными газами (азотом или аргоном) [2, 3].

Изготовление деталей методом СЛС предъявляет определенные требования к порошкам, как исходному сырью. Помимо общепринятых (допустимое наличие примесей, сферическая формы частиц и высокая их однородность, хорошие реологические характеристики) необходимо учитывать влияние количества модификатора на толщину и состав оксидного слоя на поверхности частиц, химическую активность порошка, как при хранении, так и в процессе лазерного сплавления. Ввиду ограниченного количества исследований и сведений в доступной литературе по использованию порошков системы Al-V для получения изделий 3Д-печатью с повышенными эксплуатационными качествами осуществлено модифицирование (легирование) Al ванадием и методом распыления азотом получен порошок на основе сплава Al-2.3%V. Изучен процесс его окисления в потоке сухого воздуха в интервале 25-1200 °С в сравнении с исходным (первичным) порошком алюминия, имеющий аналогичные размеры частиц, морфологию и реологические свойства.

Проведена аттестация исходного и модифицированного порошков Al. Согласно результатам элементного анализа содержание ванадия в сплаве Al-2.3%V составляет 2.3 масс. %. По данным метода БЭТ величина его удельной поверхности $\sim 0.52 \text{ м}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц 30 мкм. Удельная поверхность исходного Al составила $0.23 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц – 32 мкм. Методом электронной микроскопии изучена морфология частиц модифицированного алюминия - частицы имеют сферическую форму. Согласно результатам EDX анализа содержание ванадия в среднем составляет 2.5 масс. %. ТГ/ДСК анализы показали, что в процессе нагрева при 990 °С и выше сказывается влияние V в виде интерметаллида (Al_3V) на ускорение окисления (экзоэффект) и обеспечивается увеличение полноты окисления образца сплава, равной $\sim 18\%$. У исходного порошка Al она составляет 12.5%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20013, <https://rscf.ru/project/22-23-20013>.

[1] Зеленко М.А. // Пособ. для инж. -М.: ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ». 2015. 220 С.

[2] Осокин Е.Н. // Электрон. Дан. – Красноярск: ИПК СФУ. 2008. 421 С.

[3] Гопиенко В.Г. // - СПб.: Издат. Политехн. Ун-та. 2012. 356 С.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ
В СИСТЕМАХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $\text{Na}_n\text{Co}_x\text{TiSe}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.33$)**

¹Постников М.С., ¹Суслов Е.А., ¹Титов А.Н., ²Сумников С.В.,
²Самойлова Н.Ю., ²Бобриков И.А.

¹ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137

²Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980
e-mail: mspostnikov@imp.uran.ru

Кристаллическая структура слоистых халькогенидов переходных металлов (пространственная группа $P-3m1$) характеризуется относительно большим межслоевым пространством, что открывает возможность для интеркаляции других атомов.

В настоящей работе сделана попытка увеличения кинетики интеркаляции/деинтеркаляции натрия в системе Na-TiSe_2 с помощью допирования кобальта, изучено влияние кобальта на структурные и электрохимические характеристики данной системы.

Синтез материалов был выполнен в два этапа. Первый - синтез матричных фаз, без интеркалированных элементов TiSe_2 . На втором этапе в синтезированный и хорошо аттестованный TiSe_2 был интеркалирован кобальт для получения образцов заданного состава (Co_xTiSe_2).

Измерение open current voltage (OCV) как функции от состава и кулонометрическое титрование проводили с помощью потенциостатов Elins P-20x и BTS4000-5V20mA в двухконтактных электрохимических ячейках $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_n\text{Co}_x\text{TiSe}_2$. Определение фазовых границ с применением метода ЭДС основано на определении разности потенциалов между исследуемым электродом и электродом сравнения. Интеркаляция натрия была выполнена при комнатной температуре, что позволило изучить изотемпературный разрез фазовой диаграммы для данных соединений.

Для образцов $\text{Na}_n\text{Co}_{0.1}\text{TiSe}_2$ и $\text{Na}_n\text{Co}_{0.33}\text{TiSe}_2$ выявлены общие закономерности. Во-первых, внедрение кобальта вызывает существенное изменение фазового характера систем $\text{Na}_n\text{Co}_x\text{TiSe}_2$ относительно Na_nTiSe_2 (даже 0.1 моль), что видно в изменении профиля кривых титрования электрохимических ячеек $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_n\text{Co}_x\text{TiSe}_2$. Во-вторых, посторонние ожидаемые фазы не обнаружены. Отмечено, что внедрение и проведение нескольких циклов де/интеркаляции (заряд/разряд) натрия в межслоевое пространство приводит к безвозвратной аморфизации материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-12-00261).

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОЛИТИТАНОКСИДА В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Саломатина Е.В., Шелудько П.Н., Смирнова Л.А.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022

e-mail: salomatina_ev@mail.ru

Порошкообразный TiO_2 анатазной аллотропной модификации в настоящее время представляет собой один из самых распространенных фотокатализаторов вследствие его способности к УФ-индуцированному обратимому переходу $\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ с обратимым разрывом связи $\text{Ti}-\text{O}$, приводящим к образованию электрон-«дырочных» пар и образованию активных форм кислорода на поверхности. В последние два десятилетия проводятся интенсивные исследования по усилению его эффективности и расширению рабочего диапазона длин волн композитов путем повышения удельной поверхности TiO_2 и иммобилизации на ней наночастиц (НЧ) золота и серебра. Одним из способов одновременно достичь этих целей является получение НЧ как TiO_2 , так и металлов *in situ* в полимерной матрице-стабилизаторе. При создании полимерных нанокомпозитов функционального назначения их важнейшей эксплуатационной характеристикой являются теплофизические свойства.

Целью работы явилось исследование теплофизических свойств органо-неорганических сополимеров, содержащих наноструктурированный полититаноксид (ПТО), и нанокомпозитов на их основе с НЧ Au и Ag методами дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и динамического механического анализа (ДМА). Доказана высокая фотокаталитическая активность композитов в процессах очистки воды от фенол-содержащих органических соединений и азо-красителей при действии света в широком диапазоне длин волн. Образцы синтезированы поликонденсационно-полимеризационным методом из изопропоксида титана и гидроксиэтилметакрилата в присутствии HAuCl_4 и AgNO_3 , концентрацию которых варьировали от 0,01 до 0,6 мас. %. НЧ металлов формировались в процессе УФ-восстановления указанных прекурсоров. Методом рассеяния рентгеновских лучей на малых углах установлен средний размер НЧ ПТО, Au и Ag – 6, 8 и 12 нм, соответственно. Методом ДСК обнаружено, что присутствие НЧ ПТО в матрице полигидроксиэтилметакрилата повышает температуру стеклования полимера (T_g) со 131 до 151°C, а введение даже небольших количеств НЧ металлов - резко понижает T_g композитов – со ~ 151 до ~ 80°C. Этот эффект усиливается с увеличением концентрации НЧ металлов в материалах до ~ 0,2 масс. %, после чего T_g остается практически постоянной. Тенденция снижения T_g подтверждается и данными ДМА. При этом в условиях динамической нагрузки наблюдается снижение температуры стеклования как исходной полимерной матрицы со 151 до 118°C, так и нанокомпозитов на их основе – до 56 и 75°C для НЧ Ag и Au, соответственно. По-видимому, присутствие в сополимерах НЧ металлов с плазмонным резонансом изменяет структуру полимерной матрицы – с одной стороны, НЧ выступают своеобразным координационным центром для кислородсодержащих функциональных групп полимера, приводя к эффекту наноадгезии, а, с другой стороны, за счет этого облегчается подвижность цепей, соседних с переходной областью между НЧ и объемом полимера вследствие разницы теплопроводностей НЧ и полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Приоритеты 2030.

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ
В СИСТЕМЕ $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-BaMoO}_4\text{-BaF}_2$**

Симонова Е.А., Кузнецов А.Б., Хан Э.В., Кох К.А., Горяевчева А.А.,
Кононова Н.Г., Кох А.Е.

ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: simonovakatherine1986@gmail.com

Кристаллы низкотемпературной модификации бората бария $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (ВВО) широко используются в промышленных лазерных системах в качестве нелинейно-оптических преобразователей лазерного излучения в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра. Получение объемных кристаллов ВВО представляется весьма затруднительным из-за полиморфного перехода ($T_{\text{пл}} = 1100^\circ\text{C}$, $T_{\text{ф.п.}} = 925^\circ\text{C}$), а оптимизация условий его выращивания является актуальной проблемой на протяжении почти четырех десятков лет. Кристаллы ВВО получают методом раствор-расплавной кристаллизации с использованием модифицированного метода Чохральского [1]. Структура и свойства полученных кристаллов существенно зависят от состава самой системы, поэтому подбор оптимального по своим характеристикам растворителя является одним из главных моментов.

Наиболее распространенным флюсом, применяемым для выращивания кристаллов ВВО является $\text{Na}_2\text{O-NaF}$ [2]. Однако экспериментально доказано, что обладающие повышенной активностью ионы Ba^{2+} в расплаве вступая в реакцию с NaF приводят к образованию BaF_2 в системе, что отрицательно сказывается на коэффициенте выхода выращенных кристаллов ВВО. Оптимальным вариантом для предотвращения данного процесса и увеличения коэффициента выхода является использование в качестве флюса соединений бария. Барийсодержащие компоненты обладают значительно более высокой температурой плавления, поэтому использование фторидов щелочных металлов для разжижения вязких боратных расплавов встречается довольно часто. Также, не менее распространенным способом снижения вязкости раствор-расплавов, является добавление в систему оксида молибдена или молибдатов щелочных и щелочно-земельных металлов.

В настоящей работе методами твердофазного синтеза, дифференциального термического, визуально-политермического и рентгенофазового анализов исследовано фазообразование в тройной оксофторидной системе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-BaMoO}_4\text{-BaF}_2$, построены и уточнены ограняющие разрезы, определены области первичной кристаллизации фаз, выращены объемные кристаллы ВВО и найдена приблизительная область состава эвтектики.

Совокупность полученных результатов служит доказательством того, что тройная оксофторидная система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-BaMoO}_4\text{-BaF}_2$, содержащая основные растворители для выращивания кристаллов простых и сложных боратов представляет практический интерес для получения функциональных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-22-10031).

[1]. Cheng S.H., Gregory R.J., Marshall J. et al. // Cell. 1990. Vol. 63. P. 827.

[2]. Oseledchik Y.S., Osadchuk V.V., Prosvirnin A.L. // J. Cryst. Growth. 1993.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТАМЕТАЗОНА ДИПРОПИОНАТА

Смирнова Н.Н., Сологубов С.С., Сармини Ю.А., Маркин А.В.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5, Нижний Новгород, 603022

e-mail: smirnova@ichem.unn.ru

Глюкокортикостероиды – это стероидные гормоны, которые оказывают влияние на все виды обмена в организме (углеводный, белковый, жировой и минеральный), препятствуют распространению воспалительных процессов и широко используются для лечения аутоиммунных заболеваний, а также расстройств сердечно-сосудистой и нервной систем. В клинической практике применяются природные глюкокортикостероиды (кортизон и гидрокортизон), их синтетические и полусинтетические аналоги.

Бетаметазона дипропионат (CAS # 5593-20-4, $C_{28}H_{37}FO_7$) – синтетический стероид, обладающий высокой глюкокортикоидной активностью и выраженными противовоспалительными и иммунодепрессивными свойствами (рис. 1). Он применяется в качестве суспензии или мази для терапии бронхиальной астмы, а также для лечения зуда и воспалительных заболеваний кожи (дерматита, экземы и псориаза).

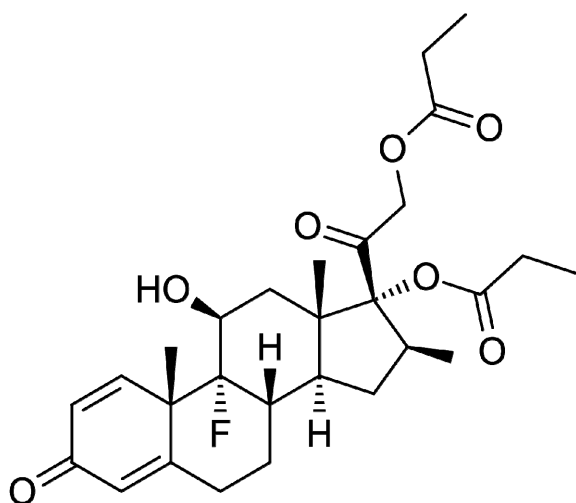


Рис. 1. Структурная формула бетаметазона дипропионата $C_{28}H_{37}FO_7$.

В работе изучена термическая стабильность бетаметазона дипропионата методом термогравиметрического анализа в температурном интервале 300–650 К; проанализировано влияние природы вещества на протекание процесса термической деструкции. Методами прецизионной адиабатической калориметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии определена температурная зависимость теплоемкости бетаметазона дипропионата в интервале 5–520 К. По полученным экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции бетаметазона дипропионата [$C_p^\circ(T)$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$, $S^\circ(T)$, $G^\circ(T) - H^\circ(0)$] для области от $T \rightarrow 0$ до 520 К. Осуществлен сравнительный анализ термодинамических характеристик бетаметазона дипропионата с литературными данными для ряда представителей глюкокортикостероидов (метилпреднизолона, бетаметазона).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Госзадание FSWR-2023-0025) и стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых и аспирантов (СП-1369.2022.4).

ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ

¹Ворожцов В.А., ²Столяров В.А., ²Павелина М.Е., ¹Лопатин С.И., ¹Шугуров С.М., ²Федорова А.В., ²Селютин А.В., ²Столярова В.Л.

¹ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034

²СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034

e-mail: st011089@student.spbu.ru

С учётом актуальности исследования физико-химических свойств оксидных систем для решения фундаментальной научной проблемы предотвращения последствий тяжёлых аварий на атомных электростанциях из-за процессов распространения в окружающей среде радионуклидов, содержащих оксиды цезия и стронция, изучены процессы испарения и термодинамические свойства алюминатных систем, содержащих оксиды стронция и цезия, масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена до температуры 2650 К. Образцы получены методами гликоль-нитратного и твердофазного синтеза с последующей идентификацией с привлечением рентгенофлуоресцентного анализа, микрорентгеноспектрального анализа и рентгенофазового анализа. На рисунках 1 и 2 представлены изображения поверхности образцов систем $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$, полученные во вторичных электронах на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с аналитической приставкой - спектрометром Oxford Instruments X-Max 20 для энергодисперсионного анализа

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена получена следующая информация о термодинамических свойствах изученных систем: состав и парциальные давления пара над исследуемыми системами; потери массы изученных образцов; активности и химические потенциалы компонентов; энергии образования Гиббса, избыточные энергии Гиббса и энтальпии смешения в изученных системах. Найденные значения термодинамических свойств в системах $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствуют о наличии отрицательных отклонений от идеальности в изученных температурных интервалах.

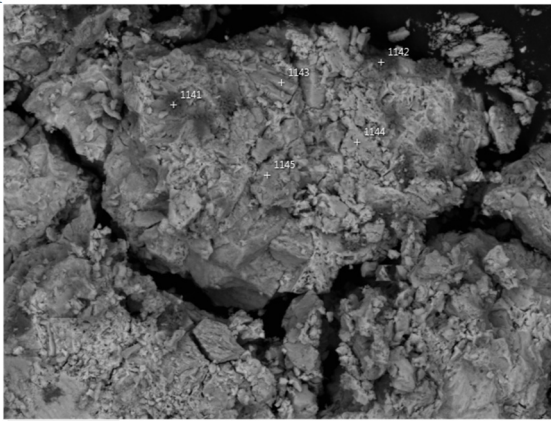


Рис. 1. Морфология поверхности образца $\text{Cs}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, содержащего 20 мол. % (по синтезу), полученного стандартным твердофазным методом с прокаливанием при 973 К в течение 365 часов.

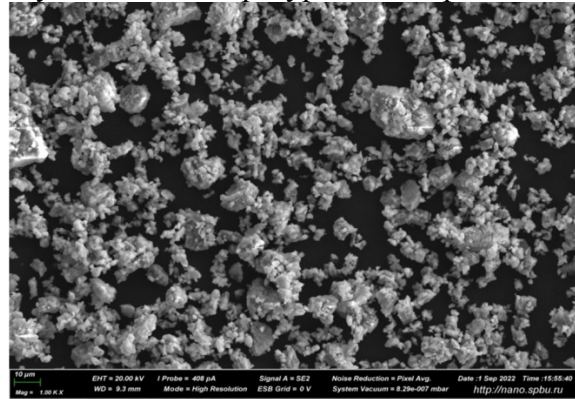


Рис. 2. Микрофотография образца, содержащего 33.3SrO-66.7 Al_2O_3 , мол. %, (твердофазный метод), полученная методом СЭМ высокого разрешения: увеличение 1000х, напряжение второго анода 20 кВ, ток зонда 408 пА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (грант № 075-15-2021-1383).

РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ И УПРАВЛЕНИЕ ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НАНООКСИДОВ АКТИНИДОВ И ИХ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ: НАНОТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

Чернышев А.П.

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

e-mail: alfred.chernyshev@solid.nsc.ru

Использование нанообъектов (наночастиц, нановолокон, тонких пленок и др.) диоксидов актинилов предпочтительно из-за их очень большого отношения площади поверхности к объему, что способствует их высокой каталитической активности. Для ряда практических применений, например, полупроводникового фотокатализа, важна ширина запрещенной зоны (E_g). Экспериментальные исследования диоксидов (AnO_2) и смешанных оксидов (МОХ) актинилов в нанодиапазоне характерных размеров очень сложны из-за их высокой радиоактивности, поэтому теоретическое моделирование играет существенную роль в их изучении. В настоящее время расчеты и экспериментальное определение E_g проведены в большинстве случаев только для макроскопических кристаллов AnO_2 и МОХ, поэтому настоящая работа посвящена изучению влияния морфологии и стехиометрии нанообъектов AnO_2 и МОХ на E_g термодинамическими методами.

Установлена зависимость E_g от характерного размера для наночастиц ($d = 0$), нановолокон ($d = 1$) и тонких пленок ($d = 2$) AnO_2 ($An = Am, Cm, Np, Pa, Pu, Th$ и U) и для смешанных оксидов $Th_{1-x}M_xO_2$ (здесь $M = U, Pu$, and $0 \leq x \leq 1$). Влияние стехиометрии рассчитывалось с помощью эмпирических уравнений: уравнения Фокса и по подобному закону Вегарда уравнению, в которое, однако, добавлен параметр изгиба.

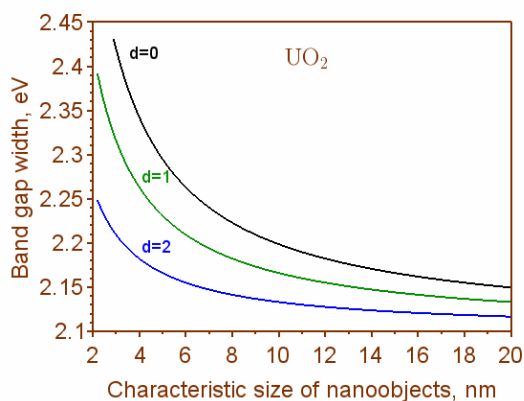


Рис. 1. Зависимости ширины запрещенной зоны UO_2 от характерного размера нанообъектов.

Расчеты показали, что с уменьшением характерного размера нанообъектов (наночастиц, нановолокон и тонких пленок) ширина запрещенной зоны увеличивается, причем её относительное увеличение уменьшается в ряду наночастицы > нановолокна > тонкие пленки (см. например, Рис. 1.). Как видно из Рис. 1., при характерном размере нанообъектов в 20 нм изменение ширины запрещенной зоны все еще незначительно (Здесь для E_g принято значение 2.1 эВ). Также дана оценка влияния содержания кислорода и механических напряжений в нанообъектах диоксидов актинилов на E_g . Проведено сопоставление различных термодинамических методов, используемых для расчета ширины запрещенной зоны нанообъектов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0237-2021-0007).

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА
МЕДИ $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_2$**

Черняйкин И.С., Беспятов М.А., Стабников П.А., Гельфонд Н.В.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: cherny@niic.nsc.ru

Пивалоилтрифторацетонат меди(II) (или $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_2$) относится к классу бета-дикетонатов металлов, кристаллизующихся в решетке молекулярного типа. Бета-дикетонаты меди используются в качестве прекурсоров при производстве функциональных покрытий (сверхпроводящие материалы, соединения интегральных схем и т. д.) методом химического осаждения из газовой фазы. В данной работе представлены результаты экспериментального определения теплоемкости $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_2$ методом адиабатической калориметрии. Эти результаты были получены впервые.

Образец пивалоилтрифторацетоната меди(II) готовили и очищали, как описано в [1]. Синтезированный образец $\text{Cu}(\text{ptfa})_2$ был детально охарактеризован методами рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-700), ИК-спектроскопии (Scimitar FTS2000) и химического анализа на состав С, Н и F (Carlo-Erba 1106). Исследование термической стабильности комплекса в широкой области температур (от 300 К до температуры плавления) проведено с помощью термогравиметрического анализатора NETZSCH TG 209 F1 Iris. ИК-спектры и дериватограммы образца соответствуют исследуемому классу соединений [1]. Экспериментальная дифрактограмма полностью совпадает с теоретической, рассчитанной по данным [1] для монокристалла. Химический анализ очищенного соединения показал, что состав С, Н и F соответствует расчетному в пределах точности анализа. Массовая доля основного вещества в образце составляла не менее 99%.

Теплоемкость образца измерялась в диапазоне от 6 до 300 К на вакуумном адиабатическом калориметре (лабораторного изготовления), описанном ранее [2].

В экспериментальных данных по теплоёмкости наблюдается повышенный разброс точек в области 150 – 170 К; других аномалий в функциональном поведении теплоёмкости, связанных с фазовыми переходами, во всей рассматриваемой области температур не обнаружено. На основании полученных данных рассчитаны сглаженные значения теплоемкости, энтропии, энтальпии и приведенной энергии Гиббса в интервале температур от 0 К до 300 К.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).

[1] Громилов С.А., Байдина И.А., Стабников П.А., Романенко Г.В. //ЖСХ. 2004. Т.45, №5. С. 893 – 898.

[2] Bespyatov M.A., J. Chem. Eng. Data. 2020. V. 65, P. 5218.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА CVD
В СИСТЕМЕ Ni-Si-C-H**

Шестаков В.А., Косинова М.Л.

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

e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Включение металлов и их соединений в керамические материалы, такие как карбид, нитрид или карбонитрид кремния вызывает значительный интерес, поскольку полученные наноконпозиты обладают каталитическими способностями, теплопроводностью, электропроводностью и магнитными свойствами, которые не могут быть достигнуты у керамических материалов. В частности, наноконпозиты, содержащие частицы на основе никеля, включая металлический никель, силицид никеля и нитрид никеля, обладают как высокой электропроводностью, так и термической и химической стабильностью. Однако изготовление таких наноконпозитов с использованием обычных керамических порошков требует сложного процесса с высокой температурой спекания. Это ограничение можно преодолеть, используя разложение летучих соединений никеля и кремния. Для прогнозирования результатов осаждения пленок из газовой фазы в процессе CVD используется термодинамическое моделирование. Например, в [1] результаты моделирования не только полностью соответствуют экспериментальным данным, но и позволяют объяснить некоторые особенности синтеза диоксида ванадия.

В процессе моделирования определялся равновесный состав газовой фазы и конденсированных фаз посредством минимизации энергии Гиббса. Предполагалось, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ; химический состав системы в зоне осаждения соответствует элементному составу входной газовой смеси, а газовая фаза в зоне осаждения находится в термодинамическом равновесии с конденсированными фазами. Ввиду отсутствия информации о термодинамических свойствах возможных в системе фаз переменного состава эти фазы не учитывались. Расчеты проводились с использованием базы данных и программного обеспечения банка данных по свойствам материалов электронной техники (БНД СМЭТ). Кроме того, были использованы термодинамические данные по карбиду и силицидам никеля из [2].

Расчеты проводились для системы Ni-Si-C-H. Исследовался процесс осаждения из газовой фазы при давлении 0.05 Торр, в интервале температур $100 \div 1000^\circ\text{C}$. В процессе расчета учитывалась возможность образования следующих конденсированных фаз: Si, NiSi, Ni₇Si₁₃, Ni(2 фазы), SiC(2 фазы), Ni₃C, C (графит), а также 47 молекулярных форм газовой фазы. При исследовании системы Ni(C₅H₅)₂ + 9SiH₄ + nH₂ (n = 0 ÷ 10) найдено, что в ней, в области температур 100-250 °C, образуется фазовый комплекс NiSi + SiC, а при более высоких температурах NiSi + SiC + C. При исследовании системы Ni(C₅H₅)₂ + xSiH₄ + 50H₂ (x = 10 ÷ 12) найдено, что в ней, в зависимости от температуры, а также содержания никеля и кремния, могут быть получены следующие фазовые комплексы: NiSi + SiC, NiSi + SiC + Si, NiSi + SiC + Ni₇Si₁₃, NiSi + SiC + C, SiC + Ni₇Si₁₃, C + SiC + Ni₇Si₁₃, Si + SiC + Ni₇Si₁₃. Построены CVD диаграммы для этих систем.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект №121031700314-5.

[1] Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 12. С. 1746-1752.

[2] Barin I. Thermodynamical Data of Pure Substances, New York, 1989.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $GdF_3-Gd_2S_3$, СВОЙСТВА $GdSF$

Абулхаев М.У., Кертман А.В., Андреев О.В.
ТюмГУ, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003
e-mail: m.u.abulkhaev@utmn.ru

Настоящая работа посвящена построению фазовой диаграммы системы $GdF_3-Gd_2S_3$ и определению термических и кристаллохимических характеристик фазы $GdSF$, образующейся в системе.

Система $GdF_3-Gd_2S_3$ построена по результатам изучения синтезированных образцов методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), рентгенофазового (РФА) и микроструктурного анализов (МСА), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ). Система эвтектического типа. При эквимольном соотношении исходных соединений ($1GdF_3:1Gd_2S_3$) образуется инконгруэнтно плавящееся соединение состава $GdSF$. На основании полученных экспериментальных данных рассчитана линия ликвидуса по уравнению Редлиха-Кистера (Рис. 1).

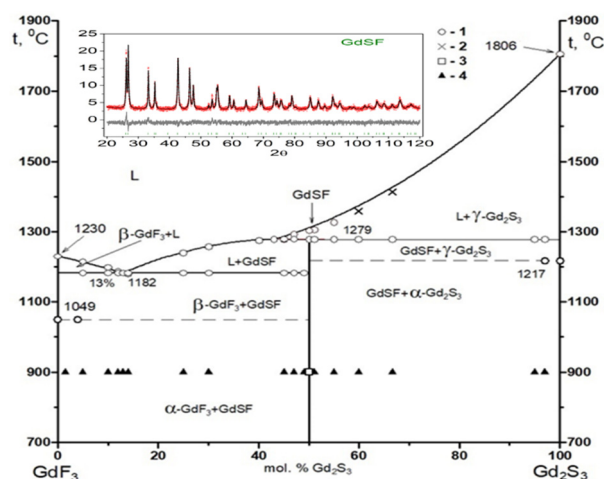


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $GdF_3-Gd_2S_3$. Условные обозначения: 1—данные ДСК, 2—данные ВПТА. Фазовый состав образцов по данным РФА, МСА, РЭМ: 3—однофазный, 4 — двухфазный. Линии ликвидуса рассчитан по уравнению Редлиха Кистера. Дифрактограмма соединения $GdSF$ (CuK α -излучение, Ni-фильтр).

Составлены балансные уравнения четырех фазовых превращений в системе. Соединение $GdSF$ ($1GdF_3:1Gd_2S_3$) имеет тетрагональную структуру типа $PbFCl$, пр. гр. $P4/nmm$, $a = 0.3832(7)$ нм, $c = 0.6853(9)$ нм, микротвердость равна 2760 ± 30 Мпа, температура и энтальпия разложения по перитектической реакции на расплав и $\gamma-Gd_2S_3$ равны $T = 1280$ С, $\Delta H_{пл} = 45.1$ кДж/моль. Оптическая ширина запрещенной зона для прямого межзонного перехода в $GdSF$ составляет ширину 2.77 эВ и характеризуется ярко выраженным нарастанием функции Кубелки-Мунка в области этого перехода. Эвтектика имеет характеристики 13 мол. % Gd_2S_3 ($0.74 GdF_3 + 0.26 GdSF$), 1182 С, $\Delta H_{пл} = 54.7$ кДж/моль.

Термические характеристики $GdSF$ находятся в общем тренде закономерности понижения термической стабильности соединений $LnSF$ ($Ln = La-Sm$), плавятся конгруэнтно [1]. Соединение $GdSF$ плавится уже инконгруэнтно. Следует спрогнозировать инконгруэнтный характер плавления для соединений $LnSF$ иттриевой подгруппы.

[1] Андреев П. О., Михалкина О. Г., Андреев О. В. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89, № 5. С. 735–740.

DFT РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ ЛИТИЯ В 4Н – SiC, ЭЛЕКТРОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Si–C–Li

^{1,2}Асадов М.М., ³Гусейнова С.С., ³Маммадова С.О., ³Мустафаева С.Н., ⁴Лукичев В.Ф.

¹ИКНХ МНОАР, просп. Г. Джавид, 103, Баку, AZ 1143

²НИИ ГПНГХ АГУНП, просп. Азадлыг, 91, Баку, AZ 1010

³ИФ МНОАР, просп. Г. Джавид, 133, Баку, AZ 1143

⁴ФТИ РАН, Нахимовский пр., 36, корп. 1, Москва 117218

e-mail: mirasadov@gmail.com

Используя теорию функционала плотности (DFT) исследованы адсорбционные, электронные и термодинамические свойства $2 \times 2 \times 1$ и $3 \times 3 \times 1$ суперъячеек бинарных соединений ($A_nB_m = 4Н - SiC$, $\alpha - Li_2C_2$, Li_nSi_m) системы Si–C–Li. Кристаллические соединения A_nB_m обладают электронной проводимостью. При DFT расчетах использовали обменно-корреляционный функционал в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA PBE) [1].

Теоретическая емкость, например, гексагонального политипа 4Н – SiC, больше, чем у графита (370 мА·ч/г), используемого в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов. Рассчитаны параметры кристаллической структуры, энергия адсорбции адатома Li_{ads} на подложке 4Н – SiC, электронная зонная структура и термодинамические свойства суперъячеек соединений A_nB_m . Определена термодинамически выгодное расположение Li_{ads} и стабильная конфигурация суперъячеек $4Н - SiC < Li_{ads} >$. Проведены DFT расчеты энтальпии образования соединений A_nB_m в тройной системе Si–C–Li. Вычисленные характеристики соединений A_nB_m , согласуются с экспериментальными данными.

Используя стандартные термодинамические потенциалы соединений A_nB_m и изменение энергии в твердофазных реакциях обмена между этими соединениями, установлены равновесные коннды в концентрационном треугольнике Si–C–Li. Построено изотермическое сечение фазовой диаграммы Si–C–Li при 298 К (Рис. 1).

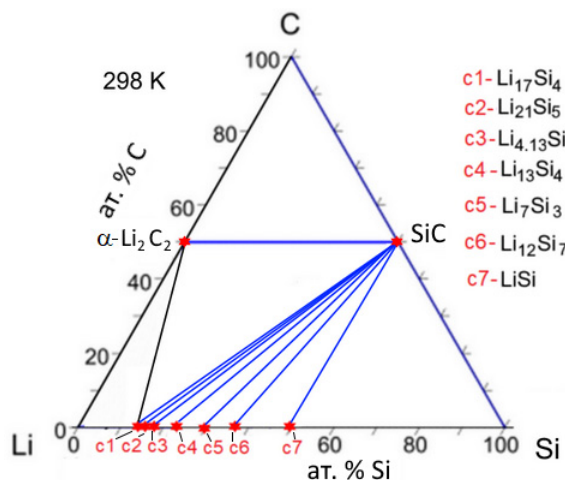


Рис. 1. Изотермический разрез системы Si–C–Li при 298 К из наших термодинамических расчетов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTFI/2017-21/05/I-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az a 2018).

[1] Asadov M.M., Mammadova S.O., Guseinova S.S. et al. // Rus. Microelectronics. 2022. V. 51. № 6. P. 413-425. <https://doi.org/10.1134/S1063739722700159>.

**РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ, ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ
И ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
Yb-ЛЕГИРОВАННОГО МОНОКРИСТАЛЛА TlInS₂**

^{1,2}Асадов С.М., ³Мустафаева С.Н., ³Гусейнова С.С., ⁴Лукичев В.Ф.

¹ИКНХ МНОАР, просп. Г. Джавид, 103, Баку, AZ 1143

²НИИ ГПНГХ АГУНП, просп. Азадлыг, 91, Баку, AZ 1010

³ИФ МНОАР, просп. Г. Джавид, 133, Баку, AZ 1143

⁴ФТИ РАН, Нахимовский пр., 36, корп. 1, Москва 117218

e-mail: salim7777@gmail.com

Показано, что результаты расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT GGA PBE) и рентгенофазового анализа параметров решетки синтезированного, соединения TlInS₂ с моноклинной структурой (пр. гр. $C2/c - C_{2h}^6$) хорошо согласуются между собой. DFT GGA PBE оцененная нами энтальпия образования TlInS₂ составила $H^0 = -237.15$ кДж/моль и лежит в пределах известных теоретических значений H^0 соединения TlInS₂. TlInS₂ является полупроводником p -типа с прямой шириной запрещенной зоны. Без учета эффекта спин-орбитальной связи и Ван-дер-Ваальсового взаимодействия рассчитанная нами ширина запрещенной зоны $2 \times 2 \times 2$ суперъчейки TlInS₂ составляет $E_g = 1.82$ эВ. Это меньше экспериментальных оптических данных $E_g = 2.58$ для TlInS₂.

Наличие иттербия не оказывает существенного влияния на спектр плотности электронных состояний DOS суперъчейки кристалла TlInS₂. Это указывает на то, что Yb – легирование не сильно искажает электронную структуру TlInS₂, что связано с близостью ионного радиуса Yb³⁺ (0.86 Å) и замещаемого In³⁺ (0.80 Å). Однако, введение Yb приводит к уменьшению величины оптической щели кристалла TlInS₂ в DFT GGA PBE расчетах, что связано с эффектами обменно-корреляционного функционала.

Установлены природа диэлектрических потерь (потери сквозной проводимости и релаксационные потери) и механизм переноса заряда (прыжковый механизм переноса) в монокристаллах TlInS₂ и TlInS₂ < 1 ат. % Yb >. В диапазоне частот $f = 5 \times 10^4 - 2.4 \times 10^7$ Гц ас-проводимость монокристалла TlInS₂ < 1 ат. % Yb > подчинялась закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$. В рамках теории прыжковой проводимости рассчитаны плотность состояний вблизи уровня Ферми (5.2×10^{18} эВ⁻¹·см⁻³ для TlInS₂ и 1.5×10^{19} эВ⁻¹·см⁻³ для TlInS₂ < 1 ат. % Yb >), их энергетический разброс (0.14 эВ для TlInS₂ и 6×10^{-2} эВ для TlInS₂ < 1 ат. % Yb >), среднее время (2×10^{-7} с для TlInS₂ и 8.3×10^{-8} с для TlInS₂ < 1 ат. % Yb >) и расстояние прыжков (86 Å для TlInS₂ и 80 Å для TlInS₂ < 1 ат. % Yb >), а также концентрация глубоких ловушек (7.3×10^{17} см⁻³ для TlInS₂ и 9×10^{17} см⁻³ для TlInS₂ < 1 ат. % Yb >), ответственных за проводимость на переменном токе. Таким образом, за счет легирования иттербием (1 ат. % Yb) монокристалла TlInS₂ можно управлять его диэлектрическими свойствами.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики (проект EIF-BGM-4-RFTFI/2017-21/05/l-M-07) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-57-06001 № Az a 2018).

[1] Asadov S.M. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. No. 2. P. 259.
<http://dx.doi.org/10.1134/S003602442202002>.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФАТОВ ЛАНТАНА

Разумкова И.А., Денисенко Ю.Г., Басова С.А.
ФГАОУ ВО Тюменский государственный университет,
ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003
e-mail: basovasofia@yandex.ru

Комбинированием методов ДСК и РФА исследован процесс разложения октагидрата сульфата лантана.

По данным ДТА термическая дегидратация гидрата сульфата лантана протекает в одну стадию и завершается при $\sim 350^\circ\text{C}$. Фазовое превращение в интервале $25\text{-}350^\circ\text{C}$ сопровождается выраженным эндотермическим эффектом, что свидетельствует об отсутствии процессов пирогидролита. По данным ТГ состав продукта, существующего в интервале температур $350\text{-}670^\circ\text{C}$, хорошо описывается формулой $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$. Эффект тепловыделения при $\sim 400^\circ\text{C}$ не сопровождается изменением массы и может быть интерпретирован как кристаллизация аморфного компонента, появившегося в процессе дегидратации. По данным ТГ, разложение $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$, связанное с разрушением сульфатной группы, начинается с $\sim 670^\circ\text{C}$. Продуктом этого процесса является оксисульфат лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, что подтверждается рентгенофазовым анализом. Конечным продуктом термического разложения $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ является оксид лантана La_2O_3 , образующийся при $\sim 1170^\circ\text{C}$.

На термограммах зарегистрировано уширение пиков, вызванное повышением температуры. Этот факт свидетельствует о кинетическом усложнении высокотемпературных процессов по сравнению с низкотемпературными. Согласно имеющимся кинетическим данным, рассчитанным по уравнению Киссинджера, энергоактивационный барьер сильно возрастает при переходе от дегидратации кристаллогидрата к разложению сульфатов $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$, хотя и несколько компенсируется увеличением предэкспоненциального фактора, что, по сути, отражает увеличение благоприятности стерического фактора энтропии активации. Очевидно, что кинетические трудности, возникающие при дегидратации $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, являются наименьшими. Пониженная жесткость структуры облегчает протекание данного процесса.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАНГАНИТОВ ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ДАВЛЕНИИ КИСЛОРОДА

Ведмидь Л.Б., Федорова О.М.

ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: elarisa100@mail.ru

Широкое использование в современных технологиях многокомпонентных оксидных материалов существенно сдерживается отсутствием данных, позволяющих выбрать режимы их синтеза и эксплуатации, способствующих сохранению химического и фазового состава, и как следствие – свойств. Для получения достоверных данных о свойствах манганитов требуется проведение физико-химического и термодинамического анализа систем, в том числе – выявление условий равновесия с фазами других составов, построения диаграмм состояния в широком интервале температур и давления кислорода.

В качестве модели для исследования термической стабильности при переменном давлении кислорода выбрана система Pr-Mn-O. Синтез соединений, существующих в этой системе проведен на воздухе: PrMnO₃ при $T = 1400^\circ\text{C}$, PrMn₂O₅ при $T = 1094^\circ\text{C}$. Полученные оксиды обладают орторомбической кристаллической структурой: PrMnO₃ – (пр. гр. *Pbnm*); PrMn₂O₅ – (пр. гр. *Pbam*). Исследования проведены в температурном интервале $30 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$ в атмосферах с различным содержанием кислорода: воздух - 0.67; -3.5; -18.5; -23.5 атм. При нагреве на воздухе манганита PrMnO₃ фиксируется янтеллеровский переход в диапазоне температур 510-670°C, кривая ДСК манганита PrMn₂O₅ не показывает наличия тепловых эффектов. Понижение давления кислорода в газовой среде до -3.5; -18.5 атм. приводит к процессу диссоциации с выделением кислорода по уравнению (1).



Температуры начала диссоциации понижаются с понижением давления кислорода. Нагрев при понижении давления до -23.5 атм. приводит к разложению исходного PrMn₂O₅ до простых оксидов по уравнению (2)



Таким образом, установлена термическая зависимость фазовых и структурных превращений в системе Pr-Mn-O при изменении давления кислорода в газовой среде.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН № 122 013 100 200-2 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СМЕШЕНИЯ И РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ С СИНТЕЗОМ БУТИЛАЦЕТАТА ПРИ 313.15 К

Голикова А.Д., Шашерина А.Ю., Ануфриков Ю.А., Тойкка А.М.
ФГБОУ ВО «СПбГУ», Институт химии, Университетский проспект, 26, 198504
e-mail: a.d.golikova@spbu.ru

Термохимические характеристики являются важными параметрами, которые характеризуют изменение энергии. При производстве биодизельного топлива они могут влиять на эффективность процесса, так как определяют тепловые потери и энергетическую эффективность процесса.

Несмотря на то, что существует множество исследований в области производства биодизельного топлива, исследований, посвященных термохимическим параметрам подобных систем, крайне мало и в основном они представляют расчетные характеристики.

В целом, анализ мировой литературы показывает, что исследованиями в данном направлении занимаются научные группы как западных, так и восточных университетов, но в основном работы посвящены практическим аспектам процессов синтеза и очистки биодизельного топлива. В России подобным исследованиям, в частности посвященным термохимическим характеристикам синтеза биодизельного топлива, уделяется так же мало внимания. Таким образом, целью проекта явилось развитие экспериментальной базы данных о физико-химических свойствах систем, включающих компоненты биодизельного топлива и разработке экспериментального метода определения термохимических характеристик в подобных системах.

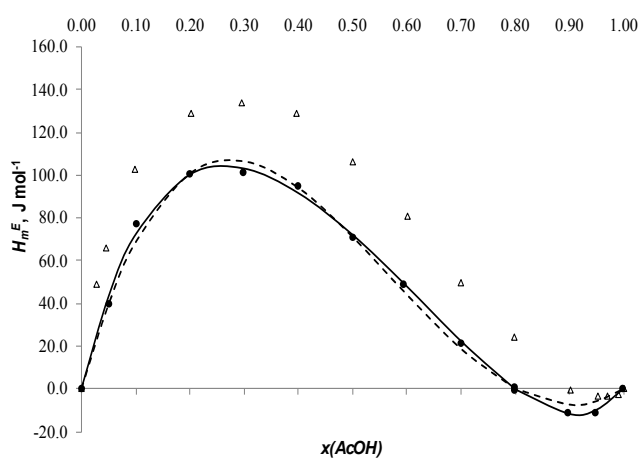


Рис. 1. Экспериментальные данные об избыточных энтальпиях в системе уксусная кислота + *n*-бутилацетат: настоящая работа (●) при 313.15 К, данные работы [1] (Δ) при 313.15 К, результаты аппроксимации уравнением Редлиха – Кистера (—), NRTL (---).

Экспериментальная часть исследования включала исследование на калориметре Setaram C80, который относится к изотермическим калориметрам типа Тиана-Кальве. В качестве объектов исследования в первую очередь были взяты модельные системы с участием эфиров карбоновых кислот и смесей, включающих продукты синтеза биодизельного топлива. Так, новые экспериментальные данные о теплотах смешения и реакции были получены для системы, содержащей уксусную кислоту (Рис. 1), *n*-бутиловый спирт, *n*-бутилацетат (Рис. 1) и воду при 313.15 К и 101.3 кПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00159).

[1] Bender M., Heintz A., Lichtenthaler R.N. // *Thermochimica Acta*. 1991. Vol. 187. P. 79–94.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$

¹Гостева А.Н., ¹Калинкин А.М., ¹Виноградов В.Ю., ¹Лодыгина К.А., ²Меняйленко Д.Д.
¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, мкр. Академгородок, д. 26А, г. Апатиты,
Мурманская обл., 184209
²АФ ФГАОУ ВО «МГТУ», мкр. Академгородок, д. 50А, г. Апатиты,
Мурманская обл., 184209
e-mail: angosteva@list.ru

Ранее в литературе было показано, что $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ДКС $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ является перспективным прекурсором для синтеза катализаторов реакции гидрирования СО [1]. Известно, механохимическая активация (МХА) является эффективным инструментом для приготовления катализаторов с повышенной каталитической активностью за счет накопления ими избыточной энергии и ряда других факторов [2]. Целью работы является предварительное исследование изменений физико-химических свойств ДКС при МХА, а также влияния МХА на поведение ДКС при термической обработке. МХА образца $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ проводили в лабораторной центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 5 мин при центробежном факторе 40 g в воздушной среде.

Из результатов рентгенофазового анализа следует, что после 5 мин МХА образование аморфной фазы не наблюдается, ДКС частично сохраняет свою структуру. Из литературы известно [3], что в исходном ДКС Fe находится в виде Fe^{III} . На основании ИК-спектров определено, что после 1 мин МХА появляется пик Fe^{II} (2043 см^{-1}). По мере увеличения времени МХА количество Fe^{II} растет и к 5 мин содержание Fe^{III} и Fe^{II} становится примерно одинаковым. Вероятно, происходит восстановление железа за счет выделяющегося NH_3 . При этом наблюдается незначительное изменение координации NH_3 . Проведен термический анализ в Ag исходного и механоактивированного ДКС. По данным термического анализа исходный ДКС устойчив до 200°C (плато на кривых ТГ и ДСК), а механоактивированный – только до 50°C , после этого наблюдаются 2 ступени потери массы, сопровождаемые 2 эндопиками. Окончание разложения для механоактивированного комплекса наблюдается при температуре на 35°C более низкой, чем для исходного. Конечный продукт термолиза при 650°C в обоих случаях одинаков и состоит из интерметаллида CoFe с содержанием углерода в 25,5 мас. %.

Таким образом, в ходе проведенной работы показано, что МХА оказывает заметное влияние на физико-химические свойства ДКС. В ходе дальнейшей работы будет проведено аналогичное исследование при увеличенном времени МХА и изучено влияние МХА на каталитические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта для молодых ученых Мурманской области № 134 и темы НИР FMEZ-2022-0017.

[1] Gosteva A.N., Kulikova M.V., Semushina Yu.P. et al. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 3782.

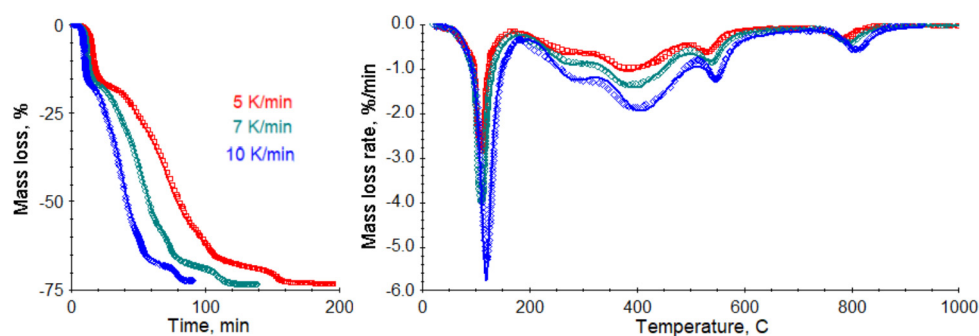
[2] Молчанов В.В., Буянов Р.А. // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 5. С. 476.

[3] Pechenyuk S.I., Domonov D.P., Semushina Yu.P. et al. // *Thermochimica Acta*. 2021. V. 703. P. 179009.

ДИНАМИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹ Гостева А.Н., ²Коссой А.А., ¹Цветов Н.С., ¹Семушина Ю.П.¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, мкр. Академгородок, д. 26А, г. Апатиты,
Мурманская обл., 184209² ООО «Химинформ», пр. Луначарского, д. 62, корп. 2, Санкт-Петербург, 194354
e-mail: angosteva@list.ru

Термолиз комплексных солей - это широко применяемый способ получения функциональных материалов. Зачастую данных STA недостаточно для определения условий получения (например, время выдержки и скорость нагрева) конкретной фазы. Подобные параметры можно получить на основе данных о термокинетике разложения соли.

Методом термогравиметрии в динамическом режиме при скоростях нагрева 5, 7 и 10 К/мин изучали термическое разложение $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Путем обработки экспериментальных данных было показано, что данная соль имеет 5 стадий разложения. Из рис. 1 хорошо видно только первую и последнюю стадию, а остальные частично перекрываются.



а) – кривые потери массы; б) – кривые скоростей потери массы

Рис. 1 Сопоставление эксперимента с результатами моделирования по кинетической модели; точки - эксперимент; линии - расчет по модели.

Так как разлагается индивидуальное вещество, то при создании кинетической модели предполагается, что многостадийность может интерпретироваться как реакция, включающая 5 последовательных стадий $A \rightarrow r1 \rightarrow B1 \rightarrow r2 \rightarrow B2 \rightarrow r3 \rightarrow B3 \rightarrow r4 \rightarrow B4 \rightarrow r5 \rightarrow B$

Кинетические функции $r1 - r5$ выбирались с учетом особенностей экспериментальных пиков. Относительно узкие пики для 1, 4 и 5 стадий характерны для самоускоряющихся реакций; пологие растянутые пики (стадии 2 и 3) типичны для моделей N-го порядка.

Оценка параметров модели проводилась методом нелинейной оптимизации на основе анализа интегральных (ТГ) и дифференциальных (ДТГ) откликов всех опытов.

Статистические характеристики кинетической модели оценивались с использованием коэффициента детерминации R^2 . Для всех откликов значения R^2 превышают уровень 0,95, что свидетельствует о правильности выбора модели.

Созданная модель может использоваться для прогнозирования протекания реакции в условиях, представляющих практический интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта для молодых ученых Мурманской области № 134 и темы НИР FMEZ-2022-0017.

THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE PROCESSES OF COMPLEX FORMATION OF NEODYMIUM AND EUROPIUM WITH CARBOXY ACIDS

Amerkhanova Sh.K., Issabekova S.U., Shlyapov R.M.
Eurasian National University. L. N. Gumilyov, Kazakhstan,
st. Kazhimukana 13, Astana, 010000
 e-mail: sabira_m69@mail.ru

Rare earth metals and their compounds have a wide variety of physical and chemical properties, predetermining the vast areas of their application. Of primary interest is the study of REM complex compounds with organic ligands, the processes of which are used to concentrate REM on natural and mineral sorbents. The study of the thermodynamics of reactions of complex formation of tartaric acid with neodymium and europium ions is an urgent problem for solving the issues of concentration and extraction. In this work, the thermodynamic characteristics of systems are studied by the Bjerrum method. The nature of the change in the stability constants of complex formation (K_{stab}) of neodymium and europium with tartaric acid on ionic strength and temperature is considered. Based on (K_{stab}) experimental data, the changes in the enthalpy and entropy of the complex formation process are calculated. Table 1 presents the results of equilibrium studies of systems of neodymium (III) ions / tartaric acid and europium (III) ions / tartaric acid.

Table 1. Stability constants ($\log \beta$) and complexes of the Nd^{3+} /tartaric acid and Eu^{3+} /tartaric acid systems

System	($\lg \beta$)	$-\Delta S(298 \text{ K})$	$-\Delta S(303 \text{ K})$	$-\Delta S(308 \text{ K})$	$-\Delta S(313 \text{ K})$	$-\Delta S(318 \text{ K})$
<i>Nd(HTar)</i> I=0.75M	10.43	288.29	150.42	17.02	-112.11	-237.19
<i>Eu (HTar)</i> I=0.75M	7.77	-1942.37	-1435.58	-945.23	-470.55	-10.80

As can be seen from the table, the neodymium complex is more stable than the europium complex. This is confirmed by the strengthening of the "hard-hard" interaction between the lanthanide ion and the oxygen atom of the carboxyl group due to a decrease in the total contribution of water molecules to the ionicity of the $Ln-O$ bonds ($Ln = Nd, Eu$). It is known that the entropy factor makes the main contribution to the chelate effect. The intensity of the increase in ΔS during the transition from Nd^{3+} to Eu^{3+} for a temperature of 298 K is higher than for 313 K. This is due to the fact that at high temperatures, the hydration shells of ions are destroyed to a large extent. Consequently, the complexes acquire more excellent stability.

[1] M. Zabizsak, M. Nowak et al. // *Molecules* 2020, 25 (5), 1121; <https://doi.org/10.3390/molecules25051121>.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ С ЛЁГКИМИ ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Крылосов А.В., Ребрин О.И.
ФТИ УрФУ, ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002
e-mail: avkrylosov@urfu.ru

Применение лигатур, содержащих редкоземельные металлы (РЗМ), имеет важное значение для авиационной и аэрокосмической отраслей промышленности. Данные лигатуры лёгких цветных металлов с РЗМ обладают высокой жаропрочностью, малым удельным весом и хорошими механическими свойствами.

В способе, описанном в [1], проведена предварительная термодинамическая оценка возможности протекания высокотемпературных обменных реакций, предложены различные солевые композиции для проведения процесса, выбрана наиболее полно удовлетворяющая технологическим требованиям солевая композиция на основе данных дифференциального термического анализа (ДТА).

Были проведены уточняющие термодинамические расчёты с учётом температуры проведения реакции и образования различных интерметаллических соединений (ИМС) для систем Al-РЗМ и Mg-РЗМ [2]. Показано, что учет процесса образования ИМС с РЗМ делает возможным протекание большинства реакций с участием хлоридов и фторидов всего ряда РЗМ (La-Lu).

Также был проведён расчёт энергии диссоциации металлической составляющей G_i с учётом энтальпии образования ИМС, согласно формуле [3]:

$$G_i = (\rho_i/M_i)[x\Delta H_f(Me, gas) + y\Delta H_f(Ln, gas) - \Delta H_f(Me_xLn_y, crys) - (x+y)RT] \quad (1).$$

По данным [3] для РЗМ и магния характерно образование гексагональной плотной упаковки (ГПУ) при комнатной температуре, а для алюминия кубической плотной упаковки (КПУ) при тех же условиях. По этой причине могут образовываться ИМС РЗМ с Al и Mg различных сингоний.

Для цериевой подгруппы РЗМ, в системах Al-РЗМ образуются ИМС: $Al_{11}Ln_3$, Al_3Ln , Al_2Ln , $AlLn$, Al_2Ln_3 , $AlLn_2$, $AlLn_3$, а в системах Mg-РЗМ ИМС следующего состава: $Mg_{12}Ln$, $Mg_{17}Ln_2$, $Mg_{41}Ln_5$, Mg_3Ln , Mg_2Ln , $MgLn$.

В диапазоне концентраций 0 – 50 мас. % РЗМ, для систем Al-РЗМ образуется в основном ИМС состава $Al_{11}Ln_3$, а для систем Mg-РЗМ возможно образование целого ряда ИМС, в зависимости от концентрации РЗМ, таких как $Mg_{12}Ln$, $Mg_{17}Ln_2$, $Mg_{41}Ln_5$, Mg_3Ln .

Принимая во внимание вариативность различных технологических параметров, таких как соотношения $LnF_3:NaF$ и Me:соль, время проведения реакции, возможно получить ИМС разного состава, в особенности для систем Mg-РЗМ. Главным образом, на состав образующегося ИМС влияет соотношение $LnF_3:NaF$. Изменение этого соотношения от эвтектической точки до 1:6 приводит к образованию более богатых по РЗМ интерметаллических соединений. Это возможно объяснить смещением потенциала металла-восстановителя в более электроотрицательную область, согласно уравнению Нернста для системы «Me-РЗМ-солевая композиция».

[1] Иванов В.А., Крылосов А.В., Ребрин О.И. и др. // ИВЦМ. 2005. № 2. С. 48-54.

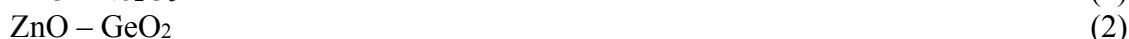
[2] Program HSC Chemistry 6.1, Outotec Research Oy.

[3] Химия и периодическая таблица. // под ред. К. Сайто. М.: Мир, 1982, 320 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Сморчков К.Г., Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С.
ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, 119991
e-mail: strelok1304@yandex.ru

Интерес к системам на основе широкозонных полупроводниковых оксидов SnO₂, ZnO обусловлен их оптическими, электрофизическими, каталитическими, сенсорными свойствами. Эти соединения принадлежат к группе прозрачных проводящих оксидов, пленки из таких материалов применяются в качестве прозрачных контактных слоев для светодиодов и солнечных элементов, дисплеев. Наноматериалы на основе ZnO обладают уникальной сенсорной и каталитической активностью, высокой фоточувствительностью к УФ излучению и находят свое применение в качестве полевых транзисторов, эмиссионных дисплеев, люминесцентных материалов. Образцы различных составов систем



были получены методом твердофазного синтеза и охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгенофлуорисцентного анализов. Исследование систем (1) и (2) проводилось эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы в интервале температур 1140–1280 К для системы (1) и 1200–1500 К для системы (2). Масс-спектральный анализ газовой фазы показал, что насыщенный пар на всех диапазонах составов над системой 1 состоит только из атомов цинка и молекул кислорода, а над 2 состоит в основном из атомов Ge, Zn и молекул GeO и O₂. В результате проведенных экспериментов были определены составы газовой фазы, парциальные давления, активности компонентов. На основании полученных данных построены *p*-*x* сечения полных *p*-*T*-*x* фазовых диаграмм систем 1 и 2 и определены стандартные энтальпии образования смешанных оксидов (табл. 1).

**Таблица 1 Стандартные энтальпии образования
ниобатов и германата цинка (кДж/моль).**

Соединение	$-\Delta_f H_{298.15}$ (из оксидов)	$-\Delta_f H_{298.15}$ (из элементов)
Zn ₂ GeO ₄	21,8 ± 43.1	1303.9 ± 43.1
Zn ₃ Nb ₂ O ₈	50.1 ± 32.1	2992.0 ± 30.2
ZnNb ₂ O ₆	48.3 ± 21.3	2292.4 ± 19.9
Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	89.7 ± 19.4	33056.1 ± 15

Выводы: Найденные в данной работе термодинамические характеристики систем (1) и (2) могут улучшить процессы получения тонких пленок и диэлектрической керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00086).

**МУЛЬТИПОРЯДОК, ТЕРМОДИНАМИКА И КРИСТАЛЛОХИМИЯ
ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ $MgTi_2O_4$** ¹Таланов В.М., ²Таланов М.В., ²Авакян Л. А., ^{2,3}Широков В. Б.¹ЮРГПУ (НПИ), ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, 346400²ЮФУ, пр. Стачки, 194, Ростов-на-Дону, 344090³ЮНЦ, пр. Чехова, 41, Ростов-на-Дону, 344006

e-mail: valtalanov@mail.ru

В соединении $MgTi_2O_4$ при температуре приблизительно 260 К происходит фазовый переход, сопровождающийся изменением типа проводимости (металл-изолятор), перестройкой структуры: кубическая шпинель (пр. группа $Fd\bar{3}m$) превращается в тетрагональную модификацию (пр. группа $R4_12_12$ или энантиоморфную ей $R4_32_12$) [1]. В тетрагональной фазе значение магнитного момента аномально малое – по этой причине она трактуется как спин-синглетная фаза [1]. Спин-синглетное квантовое основное состояние было теоретически предсказано на решетке пироклора с $S = 1/2$ [2]. Нами установлено, что критическим неприводимым представлением, индуцирующим фазовый переход в $MgTi_2O_4$, является шестимерное представление звезды $k_{10}(t_4)$ (в обозначениях справочника Ковалева [3]).

Симметричный анализ показывает, что структура тетрагональной модификации $MgTi_2O_4$ формируется в результате смещений атомов магния, титана и кислорода, упорядочения атомов кислорода. Так как атомы титана в низкосимметричной фазе занимают только одну 32-кратную позицию с локальной симметрией $1(C1)$, то не может быть зарядового упорядочения. Представление $k_{10}(t_4)$ входит в состав орбитального представления на позициях $16(d)$ исходной кубической структуры. Поэтому образование низкосимметричной фазы сопровождается и упорядочением d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} орбиталей. Таким образом, мультипорядок в тетрагональной фазе связан со структурными и орбитальными степенями свободы кристалла. Показано, что вклад не критических представлений в величины смещений ионов в интервале температур от 25 до 200 К незначителен. Теоретически изучены кристаллохимические особенности строения тетрагональной модификации $MgTi_2O_4$ и установлено существование разнообразных металлических кластеров: двух типов димеров Ti_2 , двух видов спиралей вдоль осей второго и четвертого порядков тетрагональной ячейки и двух видов одномерных бесконечных нитей из ионов титана. Особенности распределения электронной плотности изучены с помощью DFT-расчетов. Глобальная картина изменения фазовых состояний рассмотрена при представлении термодинамического потенциала Ландау многочленом шестой степени по компонентам параметра порядка. Показано, что смена фазовых состояний может осуществляться между различными фазами в результате фазовых переходов как второго, так и первого рода. Существенно, что высокосимметричная фаза граничит с двумя низкосимметричными фазами по линиям переходов второго рода, а между собой низкосимметричные фазы граничат по линии переходов первого рода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (грант N 22-22-00183, <http://rscf/project/22-22-00183/>).

[1] Schmidt M., Ratcliff W., et al. // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92, № 5. P. 056402 (1-4).

[2] Isobe M., Ueda Y. Y. // J. Phys. Soc. Jap. 2002. V. 71. P. 1848-1851.

[3] Kovalev O. V. Representations of Crystallographic Space Groups. Irreducible Representations, Induced Representations and Co-Representations. Taylor and Francis Ltd. 1993.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗОЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ АГРЕГАТНОМ СОСТОЯНИИ

Юрштович Я.Н., Блохин А.В., Вербило К.М., Зураев А.В.

Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030

e-mail: yanayurksht@gmail.com

В рамках настоящего исследования методом низкотемпературной адиабатической калориметрии (ТАУ-10, ЗАО «Термис», г. Москва, Россия) [1] выполнено измерение теплоемкостей 1-бензил-4-(4-*трет*-бутилфенил)-1*H*-1,2,3-триазола (далее – соединение I), 1-бензил-4-(*m*-толил)-1*H*-1,2,3-триазола (далее – соединение II) и 1-бензил-4-фенил-1*H*-1,2,3-триазола (далее – соединение III) в конденсированном состоянии в температурном интервале (5 – 370) К. На основании полученных зависимостей рассчитаны термодинамические функции исследуемых соединений в интервале (0 – 370) К.

На кривых теплоемкостей образцов I, II и III (Рис. 1) отсутствуют аномальные области, соответствующие фазовым переходам. Экстраполяция теплоемкостей соединений в области ниже 5 К выполнена на основании уравнений Дебая и Эйнштейна для трехмерного континуума:

$$C_{p,m} \approx C_{v,m} = 3R \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1 \right)^2} + 3R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^n n \cdot \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{t^{n+1} e^t}{(e^t - 1)^2} dt, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; Θ_E – средняя характеристическая температура Эйнштейна, К; n – порядок функции Дебая; Θ_D – средняя характеристическая температура Дебая, К.

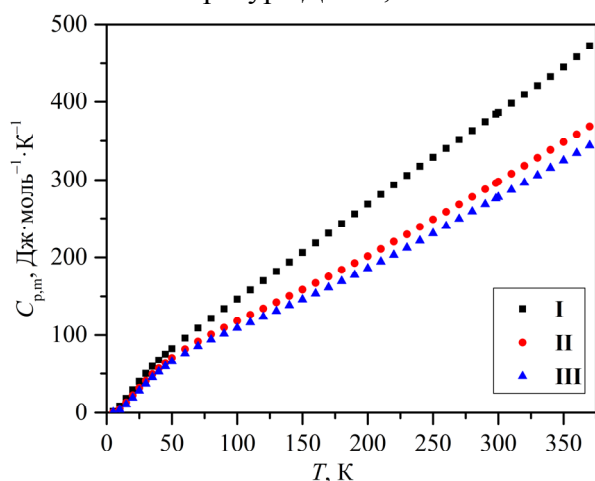


Рис. 1. Температурные зависимости сглаженных теплоемкостей образцов I, II и III в конденсированном состоянии.

Характеристические температуры Дебая и Эйнштейна для каждого исследуемого соединения находились путём аппроксимации экспериментальных значений теплоемкостей в интервале от самого низкого измеренного значения до значения, при котором модель Эйнштейна-Дебая переставала описывать эксперимент. Значения характеристических температур Дебая и Эйнштейна для исследуемых образцов составили $\Theta_D(I) = 53.7$ К, $\Theta_D(II) = 79.4$ К, $\Theta_E(II) = 60.5$ К, $\Theta_D(III) = 79.6$ К, $\Theta_E(III) = 77.8$ К.

Работа выполнена в рамках задания 2.1.1 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (2021-2025 гг.).

[1] Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo G.J. //J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51, № 4. P. 1377–1388.

ТЕПЛОЕМКОСТИ 1,3-БИС(1*H*-ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ПРОПАНА И ЕГО ДИМЕТИЛ-ПРОИЗВОДНОГО В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР (0 - T_{fus}) К

¹Юрکشтович Я.Н., ¹Блохин А.В., ^{1,2}Шиман Д.И., ²Войтехович С.В.

¹Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030

²НИИ ФХП БГУ, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220030

e-mail: yanayurksht@gmail.com

Методом низкотемпературной адиабатической калориметрии (ТАУ-10, ЗАО «Термис», г. Москва, Россия) [1] выполнено измерение теплоемкостей 1,3-бис(1*H*-тетразол-5-ил)пропана (далее – ВНТР) и 1,3-бис(1-метил-1*H*-тетразол-5-ил)пропана (далее – ВМТР) в конденсированном состоянии в температурном интервале (5–370) К. Термодинамические параметры плавления ВМТР определены методом ДСК (STA449-F3 Jupiter, Netzsch, Германия) в области (300–420) К. На основании полученных зависимостей рассчитаны термодинамические функции исследуемых соединений в интервале (0–370) К для ВНТР и (0– T_{fus}) для ВМТР.

Установлено, что ВМТР обладает сложным термическим поведением, обусловленным наличием твердофазного перехода крII–крI перед плавлением, в то время как на кривой теплоемкости ВНТР аномальных областей, свидетельствующих о твердофазных переходах или плавлении, не обнаружено (Рис. 1). Теплоемкости ВМТР при температурах выше 341 К рассчитаны по уравнению $C_{p,m}/(\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}) = 31.85 + 0.7833\cdot(T/\text{К})$. Нормальные составляющие теплоемкости ВМТР в области твердофазного перехода крII–крI рассчитаны по уравнениям:

$$C_{p,m}/(\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}) = 63.73 + 0.5824\cdot(T/\text{К}) \text{ для крII и}$$

$$C_{p,m}/(\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}) = 28.10 + 0.7881\cdot(T/\text{К}) \text{ для крI.}$$

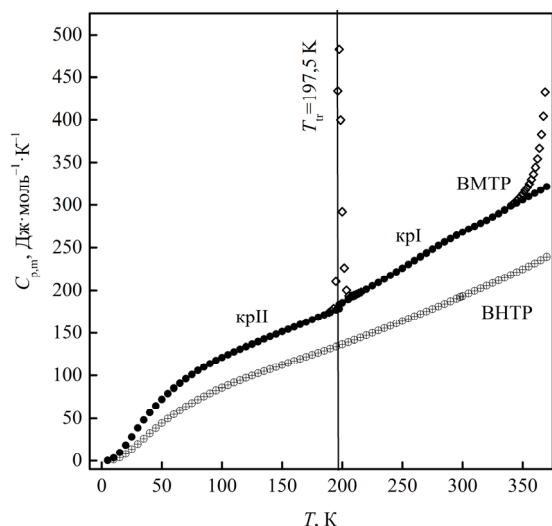


Рис. 1. Температурные зависимости сглаженных теплоемкостей образцов ВМТР и ВНТР в конденсированном состоянии.

Оба вышеприведенных уравнения получены методом наименьших квадратов на основе экспериментальных значений теплоемкости. Энтальпии твердофазного перехода крII–крI и плавления ВМТР составили (1.402 ± 0.008) и (22.21 ± 0.22) кДж·моль⁻¹ при температурах (197.5 ± 0.1) и (378.8 ± 0.2) К соответственно. Экстраполяция теплоемкостей соединений в области ниже 5 К выполнена на основании уравнений Дебая и Эйнштейна для трехмерного континуума (значения характеристических температур для исследуемых образцов составили: $\Theta_D(\text{ВМТР}) = 88.0$ К, $\Theta_E(\text{ВМТР}) = 69.2$ К, $\Theta_D(\text{ВНТР}) = 111.7$ К).

Работа выполнена в рамках задания 2.1.1 ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорхимия» (2021–2025 гг.).

[1] Blokhin A.V., Paulechka Y.U., Kabo G.J. //J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51, № 4. P. 1377–1388.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ ТУГОПЛАВКОЙ СИСТЕМЫ $\text{Sm}_2\text{S}_{3-x}\text{-SmS-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$

^{1,2}Юрьев И.О., ²Камаев Д.Н., ¹Полконинов А.А., ¹Григорченко В.М.,

¹Яровенко А.А., ^{1,3}Андреев О.В.

¹ТюмГУ, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003

²КТУ, ул. Советская, 63/4, Курган, 640020

³ИХХТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

e-mail: i.o.yurev@yandex.ru

Моносульфид самария является тензо- и барометрическим материалом. В системе S-Sm-O фаза SmS находится в равновесии с Sm_3S_4 , $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, что определяет актуальность изучения фазовых равновесий в тугоплавкой системе $\text{Sm}_2\text{S}_{3-x}\text{-SmS-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ [1]. Образцы системы изучены методами рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), визуального термического анализа, микроструктурного анализа.

Определены температуры плавления соединений Sm_3S_4 ($2020 \pm 20^\circ\text{C}$), SmS ($2130 \pm 25^\circ\text{C}$), $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ ($2095 \pm 25^\circ\text{C}$). Определены координаты двойных эвтектических точек ($\text{SmS-Sm}_3\text{S}_4$: 76 ± 2 мол. % Sm_3S_4 , $1876 \pm 15^\circ\text{C}$; $\text{SmS-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$: 34 ± 2 мол. % $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, $1846 \pm 18^\circ\text{C}$; $\text{Sm}_3\text{S}_4\text{-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$: 40 ± 1 мол. % $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, $1700 \pm 10^\circ\text{C}$). По данным ДСК-измерений определены термодинамические параметры полиморфного перехода $\alpha\text{-Sm}_2\text{S}_3 \rightarrow \gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ ($T = 1225^\circ\text{C}$, $\Delta H = -4.8$ кДж/моль, $\Delta S = -3.2$ Дж/Моль/К).

Энтальпии плавления оценены исходя из экспериментально построенных фазовых диаграмм систем по линейной форме уравнения Шредера – Ле Шателье:

$$\ln x = \frac{\Delta H_m}{RT_m} - \frac{\Delta H_m}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

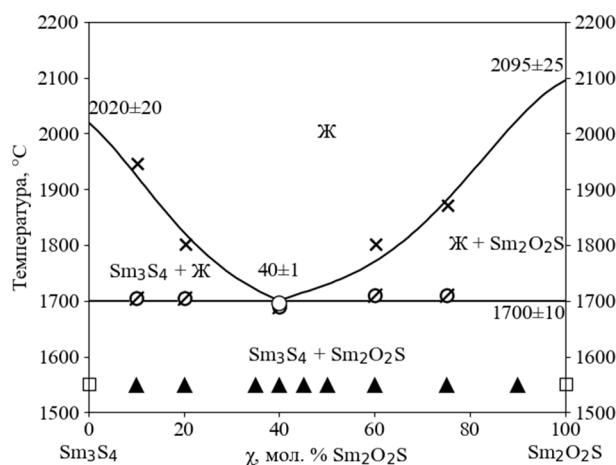


Рис. 1. Фазовая диаграмма $\text{Sm}_3\text{S}_4\text{-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$.

Величину ΔH_m определяли как среднее из значений по отсекаемому отрезку на оси $\ln x$ и по угловому коэффициенту. Оценочные энтальпии плавления фаз: Sm_3S_4 (60 кДж/моль), SmS (140 кДж/моль), $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (113 кДж/моль).

На основании полученных данных, были рассчитаны линии ликвидус диаграмм состояния бинарных систем $\text{Sm}_2\text{S}_{3-x}\text{-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, SmS- Sm_3S_4 , $\text{Sm}_3\text{S}_4\text{-Sm}_2\text{O}_2\text{S}$ (рис. 1), и SmS- $\text{Sm}_2\text{O}_2\text{S}$, используя полиномиальную модель Редлиха-Кистера [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-23-00488 «Поиск условий генерации ЭДС в градиентной керамике моносульфида самария (SmS)».

[1] Andreev O.V. et al. // Eur Chem Tech J. 2016. Vol. 18, № 1. P. 55.

[2] Shtykova M.A. et al. // Journal of Alloys and Compounds. Elsevier BV, 2022. Vol. 906. P. 164384.

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ягофаров М.И., Соломонов Б.Н.

Казанский федеральный университет, ул. Кремлёвская, 18, Казань, 420008

e-mail: MiYagofarov@kpfu.ru

В работе ставится цель разработки подходов, которые позволили бы оптимизировать затраты на определение температурной зависимости термодинамических функций фазовых переходов органических неэлектролитов – энтальпий и энергий Гиббса испарения, сублимации и плавления. В основе предлагаемых подходов лежит идея объединения двух областей термодинамики: фазовых переходов и растворов. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Определение энтальпий фазовых переходов при 298.15 К с помощью калориметрии растворения.
2. Расчёт температурных зависимостей энтальпий фазовых переходов.
3. Предсказание энергий Гиббса фазовых переходов как функций температуры.

Чтобы охватить разнообразие органических соединений, они были классифицированы по способности к водородному связыванию и строению углеродного скелета (ароматика и гетероароматика, алифатика, арилалифатика).

Использование представлений из термодинамики растворов позволило успешно решить задачу определения энтальпий плавления, испарения и сублимации при 298.15 К [1]. Расчёты основывались на следующих уравнениях:

$$\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{Г}} H^{\text{A}} = \Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}} - \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{A/S}} \quad (1)$$

$$\Delta_{\text{кр}}^{\text{Ж}} H^{\text{A}} = \Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}} (\text{кр}) - \Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}} (\text{ж}), \quad (2)$$

где $\Delta_{\text{кр/ж}}^{\text{Г}} H^{\text{A}}$ - энтальпия парообразования вещества А, $\Delta_{\text{р}} H^{\text{A/S}}$ - энтальпия растворения вещества А в растворителе S, $\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{A/S}}$ - энтальпия сольватации вещества А в растворителе S.

Для анализа температурной зависимости энтальпий фазовых переходов была собрана база данных по теплоёмкостям органических неэлектролитов в кристаллическом, газообразном и жидком состояниях из литературных и собственных экспериментальных и вычисленных величин. Были установлены корреляции между разностью теплоёмкостей жидкости и идеального газа и энтальпиями испарения при 298.15 К, различавшиеся для различных классов органических соединений [3]. Это позволило рассчитывать энтальпии испарения органических неэлектролитов при произвольной температуре по молекулярной структуре. Температурная зависимость энтальпий плавления определялась линейной интерполяцией данных калориметрии растворения при 298.15 К и значений при температуре плавления.

Подходы к предсказанию энергий Гиббса фазовых переходов были разработаны по итогам анализа компенсационного соотношения между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-43-04412).

[1] Yagofarov M.I., Nagrimanov R.N., Solomonov B.N. // JML. 2018. V. 256, P. 58-66.

[2] Yagofarov M.I., Bolmatenkov D.N., Solomonov B.N. // JCT. 2021. V. 158, P. 106443.

[3] Solomonov B.N., Yagofarov M.I. // JML. 2022. V. 368, P. 120762.

КОМПЕНСАЦИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ГИББСА И ЭНТАЛЬПИЯМИ СОЛЬВАТАЦИИ И ИСПАРЕНИЯ В СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ К ВОДОРОДНОМУ СВЯЗЫВАНИЮ

Ягофаров М.И., Соломонов Б.Н.

Казанский федеральный университет, ул. Кремлёвская, 18, Казань, 420008

e-mail: MiIYagofarov@kpfu.ru

В работе был впервые проведён подробный анализ соотношений между энергиями Гиббса и энтальпиями сольватации и испарения органических неэлектролитов. В зависимости от водородных взаимодействий между растворителем и растворяемым веществом, было выделено 4 типа систем, подчиняющихся различным соотношениям (Рис. 1) [1, 2]:

А. Растворитель и растворённое в-во не образуют водородных связей.

Б. Растворённое в-во образует водородную связь с неассоциированным растворителем.

В. Растворённое в-во не образует водородную связь с ассоциированным растворителем.

Г. Растворённое в-во образует водородную связь с ассоциированным растворителем.

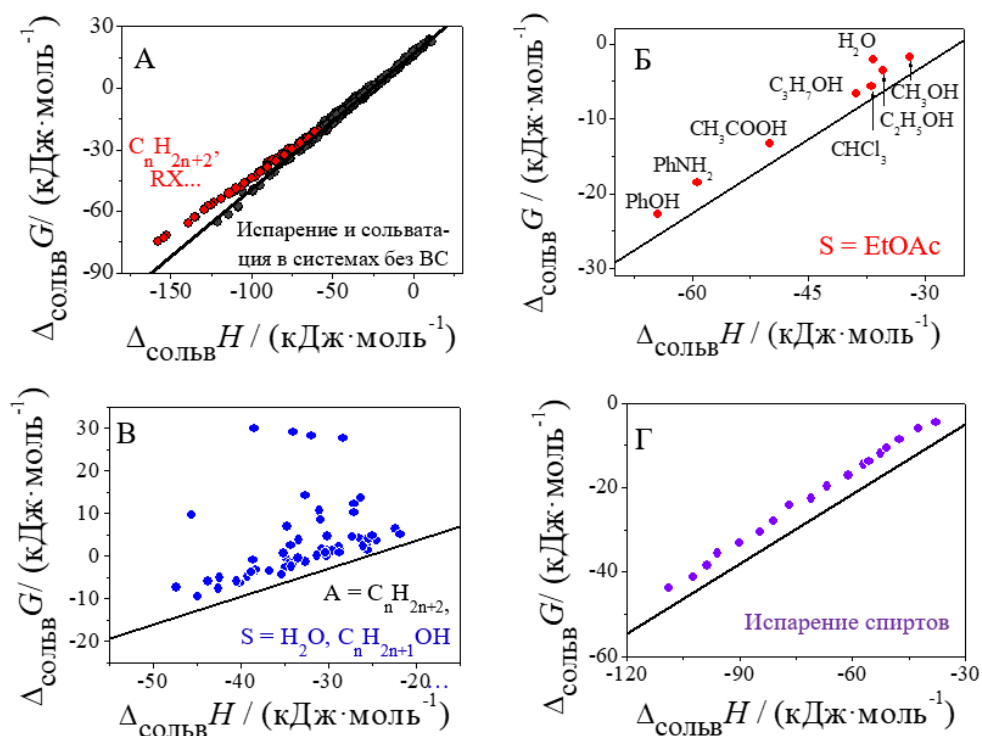


Рис. 1. Соотношения между энергиями Гиббса ($\Delta_{\text{сольв}}G$) и энтальпиями сольватации ($\Delta_{\text{сольв}}H$) в системах А-Г. Чёрной линией обозначена зависимость $\Delta_{\text{сольв}}G = 0,66 \Delta_{\text{сольв}}H + 17 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, соответствующая случаю А, за исключением длинноцепных алифатических соединений (красные точки на Рис. 1А).

Установленные соотношения были использованы для разработки способов предсказания энергий Гиббса испарения и сольватации и их температурной зависимости.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

[1] Solomonov B.N., Yagofarov M.I. // JML. 2023. V. 368, P. 120762.

[2] Solomonov B.N., Yagofarov M.I. // JML. 2023. V. 372, P. 121205.

СЕКЦИЯ II

**Функциональные материалы:
синтез и новые области применения**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ В РОЛИ ОПТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

¹Акулов Д.А., ¹Калинкин М.О., ²Абашев Р.М., ²Сюрдо А.И., ¹Келлерман Д.Г.

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

²ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

e-mail: akulov@ihim.uran.ru

Оценка дозы ионизирующего излучения является актуальным вопросом в научных исследованиях, различных областях промышленности, медицины, сельского хозяйства и охраны природной среды. Однако круг материалов, применимых в дозиметрии, на данный момент весьма ограничен. Последние исследования показывают, что соединения на основе фторидов и фосфатов щелочных и щелочно-земельных металлов являются перспективными термолюминесцентными материалами для персональной дозиметрии. В качестве оптической матрицы для создания детекторов люминесцентной дозиметрии нами рассматривается фторфосфат лития состава $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$. Данный материал ранее был описан лишь в одной работе [1], а его оптические свойства не изучались.

Нами впервые установлен ряд характеристик $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$, таких как температура плавления, ширина запрещенной зоны и т.д. Впервые проведено исследование термолюминесцентных (ТСЛ) свойств литий-магниевых фторфосфатов (Рис. 1).

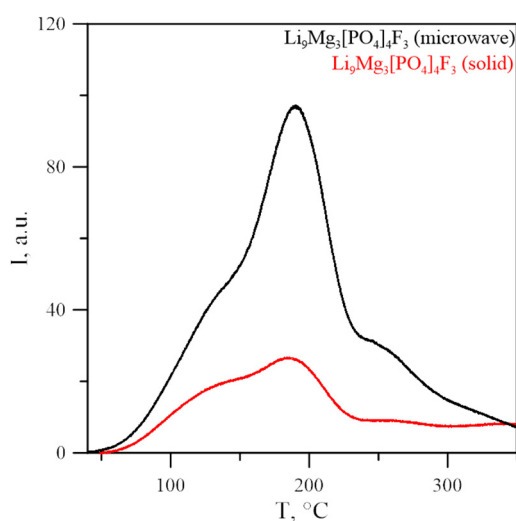


Рис. 1. Кривые ТСЛ для $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$.

Обнаружено, что $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ обладает достаточно высоким выходом ТСЛ в интервале температур от 40 до 350 °С с максимумом при 180 °С. Синтез проводился двумя методами: твердофазным и микроволновым. При этом интенсивность термолюминесценции образца, полученного микроволновым методом, существенно увеличивается. Мы предполагаем, что это может быть связано с увеличением концентрации дефектов, участвующих в процессе ТСЛ. Для подтверждения этого предположения нами впервые получены спектры электронного парамагнитного резонанса для $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$. Показано, что при микроволновом методе синтеза интенсивность ЭПР сигнала возрастает, что свидетельствует об

увеличении концентрации заряженных дефектов. Рассмотрены возможности дополнительного усиления термолюминесценции фторфосфата за счет введения допантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 20-13-00121-П).

[1] Yahia H. B. et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2, № 16. – P. 5858-5869.

ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА

^{1,2}Аверкиев Д.Д., ³Семенов В.Г., ⁴Ларина Л.Л.,

⁴Шевалеевский О.И., ²Альмяшева О.В.

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

²ФТИ РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021

³Институт химии СПбГУ, Университетский пр., 26, Санкт-Петербург, 198504

⁴ИБХФ РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334

e-mail: almjasheva@mail.ru

Двойные перовскиты, имеющие общую формулой $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$, с ионами d -элементов в октаэдрических позициях (B, B') хорошо известны своими электронными, транспортными и магнитными свойствами. В настоящее время одним из наиболее востребованных соединений со структурой двойного перовскита является $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$. Интерес к этому соединению обусловлен высокими связанными друг с другом магнитными и электрофизическими свойствами, благодаря которым оно считается перспективным для применения в спинтронике. Кроме того, $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ активно изучается и с точки зрения использования этого соединения в фотовольтаике.

Известно, что от температуры синтеза может в значительной степени зависеть степень упорядочения элементов при распределении их по разным позициям в кристаллах. Кроме того, упорядоченность катионов d -элементов в октаэдрических позициях $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ зависит и от метода получения. Большое влияние на свойства материалов может иметь размер частиц и кристаллитов формирующих их фаз, особенно при переходе в наноразмерный диапазон их значений. Одним из перспективных методов синтеза сложных оксидов в виде наночастиц является метод глицин-нитратного горения.

В работе представлены результаты изучения особенностей формирования нанокристаллического двойного перовскита переменного состава $\text{La}_2(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_6$ в условиях глицин-нитратного горения и анализ влияния введения в исходные реагенты нитрата железа на синтез, состав, структурные параметры, размер кристаллитов сложной оксидной фазы и её свойства. Методом глицин-нитратного горения получены нанокристаллы переменного состава $\text{La}_2(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{O}_6$. Номинальное содержание железа, вводимого в систему, рассчитывалось из предположения равномерного замещения атомов d -элементов в октаэдрических позициях никеля и марганца – $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$, где значение $x = 0 \div 1$ (шаг 0.2).

Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включавшем рентгенофлуоресцентный анализ, исследования методом порошковой рентгеновской дифракции, сканирующую электронную микроскопию, мессбауэровскую спектроскопию. Показано, что методом глицин-нитратного горения без дополнительной термообработки могут быть получены нанокристаллические фазы переменного состава на основе двойного перовскита $\text{La}_2(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_6$ с орторомбической структурой. Ионы железа преимущественно занимают октаэдрические позиции марганца и стабилизируют никель и марганец в состояниях Ni^{3+} , Mn^{3+} . Размер кристаллитов формируемых фаз растет с увеличением количества железа в системе от 5 до 45 нм.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе, обсуждение результатов и их трактовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-63-47016)

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{1-x}\text{Eu}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ¹Седов В.А., ¹Асабина Е.А., ¹Петьков В.И., ²Дейнеко Д.В.¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, 603022²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991
e-mail: elena.asabina@inbox.ru

В течение последних десятилетий с ростом добычи и совершенствованием процессов очистки соединений редкоземельных элементов у исследователей из ведущих научных коллективов со всего мира возрастает интерес к специфичным свойствам лантаноидов. Их уникальность заключается в очень узких полосах излучающих переходов в спектрах люминесценции, что дает возможность использовать соединения лантаноидов как источники излучения в требуемом диапазоне длин волн, в частности, для рентгенофотодинамической терапии. В настоящей работе в качестве люминофоров предложены европий-содержащие фосфаты структурного типа NZP/NASICON, известных своей устойчивостью к действию высоких температур, тепловых ударов и агрессивных химических сред.

Фосфаты состава $\text{Na}_{1-x}\text{Eu}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезированы методом Печини и охарактеризованы с помощью порошковой рентгенографии (в том числе, терморентгенографии и метода Ритвельда, Shimadzu XRD-6000), ИК-спектроскопии (Shimadzu FTIR-8400S), СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (JEOL JSM-7600F), фотолюминесцентной спектроскопии (Agilent Cary Eclipse).

Результаты комплексного исследования фазообразования образцов $\text{Na}_{1-x}\text{Eu}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ подтвердили их кристаллизацию в структурном типе NZP/NASICON, однако наблюдались небольшие различия в симметрии ячеек крайних членов изученного ряда, связанные с особенностями распределения катионов в полостях каркасной структуры. Образцы в интервале составов $0 \leq x \leq 0.1$ кристаллизовались в пространственной группе $R\bar{3}c$, а фосфаты с $0.2 \leq x \leq 1.0$ – в $R\bar{3}$. Для подтверждения этих данных проведено структурное исследование фосфата $\text{Na}_{0.5}\text{Eu}_{0.167}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5$) методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Основу его структуры составляет каркас, построенный из октаэдрических (TiO_6) и октаэдрических (PO_4) фрагментов, полости которого поочередно (упорядоченно) заселяют катионы Na^+ и Eu^{3+} (их позиция занята на 1/3). По-видимому, различие химической природы этих ионов препятствует их смешению в позициях одного типа. В эмиссионных спектрах фотолюминесценции изученных фосфатов ($\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм) наблюдалась типичная для ионов европия в степени окисления +3 люминесценция в красной области спектра, соответствующая переходам ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). При этом интенсивность полос эмиссии увеличивалась с ростом концентрации европия от $x = 0$ до 0.7, дальнейшее же увеличение x приводило к ее снижению вследствие концентрационного тушения.

Изученные NZP/NASICON фосфатные материалы были термически стабильны до 1073–1373 К. Для оценки их теплофизических характеристик проведено исследование образца $\text{Na}_{0.3}\text{Eu}_{0.233}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.7$) методом терморентгенографии в интервале 173–473 К. Небольшие значения рассчитанных коэффициентов его теплового расширения ($\alpha_{\text{av}} = 5.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) свидетельствуют об устойчивости структуры рассматриваемых материалов к тепловым ударам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-23-00044, <https://rscf.ru/project/23-23-00044/>).

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ПЕРСПЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бакланова Н.И., Лозанов В.В., Банных Д.А.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
e-mail: baklanova@solid.nsc.ru

Существующие концепции защиты конструкционных композитов от деградации в окислительной среде при температурах выше 2000°C основаны на способности Hf(Zr)B₂-SiC систем к “самозалечиванию”, на использовании высокоэнтропийной керамики – эквимолярной смеси пяти и более тугоплавких карбидов или боридов, препятствующих диффузии кислорода внутрь материала, а также на использовании материалов, обладающих низкой скоростью рецессии в кислороде, например, многослойных иридиевых покрытий [1]. Предложенные концепции не могут обеспечить устойчивую работу конструкций при температурах выше 2000°C, поэтому существует необходимость в разработке новых материалов. Интерес представляют системы, сочетающие переходные металлы IV–VI групп, благородные металлы (иридий) и легкие элементы, такие как бор, углерод или кремний.

Путем взаимодействия карбидов (боридов) тантала или гафния с иридием в присутствии небольшого количества кремния получены тугоплавкие гафний- и танталсодержащие покрытия на композиционных материалах, состоящие из смеси фаз: интерметаллида Mg₃, тройных борсодержащих соединений, перекристаллизованного карбида (борида) соответствующего металла и силицида иридия. Материалы с защитными покрытиями были испытаны в высокоэнтальпийных газовых потоках, генерируемых в электродуговом плазмотроне. Морфологию, фазовый и элементный состав материалов до и после окислительных тестов изучали с использованием РФА, СЭМ/ЭДС анализа при различных ускоряющих напряжениях с целью детектирования бора.

Исследование поведения этих материалов в условиях воздействия скоростного потока плазмы показало, что благодаря особой микроструктуре, отсутствию пор и низкой скорости окисления иридийсодержащих компонентов, они демонстрируют абляционную устойчивость, причем гафнийсодержащая система выдерживает более длительное воздействие.

Установлено, что одним из наиболее важных параметров покрытия является его однородность и отсутствие каких-либо дефектов (пор, неровностей и т.п.). Именно в этих местах начинается разогрев поверхности и резкое повышение температуры, в результате чего происходит вздутие и последующее разрушение покрытия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-19-00212).

[1] Бакланова Н.И., Лозанов В.В., Кульков А.А., Антипов Е. А., Титов А.Т. //Неорган. Материалы. 2019, Т. 55, № 3, с. 257–263. doi: 10.1134/S0002337X19030047.

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Tb³⁺ И Eu³⁺ В КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ МАТРИЦЫ ФОТОЛЮМИНОФОРА C-Gd₂O₃ НА ЕГО СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ

Баковец В.В., Рахманова М.И., Корольков И.В., Долговесова И.П., Пивоварова Т.Д.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: becambe@niic.nsc.ru

Твердые растворы Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_xO₃ поликристаллических люминофоров характеризуются фотоэмиссионными свойствами, которые определяются модификацией решетки матрицы Gd₂O₃ - кубическая или моноклинная, концентрациями активаторов Tb³⁺ и Eu³⁺ (1, 2.5 моль%), примесным фазовым составом, распределением активаторов по центросимметричным C_{3i}, нецентросимметричным C₂ катионным узлам решетки биксбиита и поверхностным состояниям C_s кристаллитов.

При отжиге прекурсоров – продуктов золь-гель процесса Gd_{2(1-x)}Tb_xEu_x(OH)_y(CO₃)_z·n(H₂O), x = 1 в интервале температур 700-1200°C происходят фазовые превращения с дегидратацией, дегидроксилированием и разложением карбонатов. Образующиеся в основном твердые растворы Gd₂O₃:(Tb³⁺)_x(Eu³⁺)_x содержат микровключения ламелей фазы Tb₇O₁₂:Eu³⁺. Эти микровключения устраняются при дополнительном отжиге в водороде с восстановлением катионов Tb⁴⁺ до Tb³⁺. Фотолюминесценция (ФЛ) таких продуктов при λ_{exc} = 280 nm характеризуется преобладанием эффективных полос эмиссии ионов Tb³⁺ в синей и зеленой областях спектра (рис. 1). Активаторы ФЛ Tb³⁺ и Eu³⁺ замещают ионы Gd³⁺ предпочтительно в C_{3i} позициях, а энергия

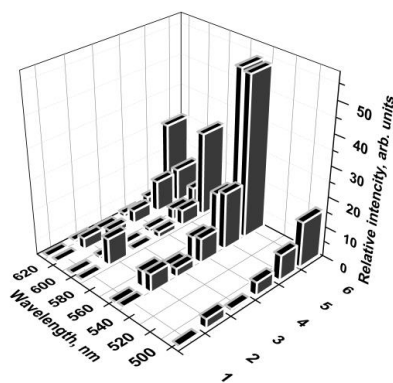


Рис. 1. Штрих-диаграммы максимумов основных полос эмиссии спектров ФЛ образцов; 1- 6 режимы синтеза люминофора.

возбуждения эмиссии переходов ⁵D₀ → ⁷F_{1,2} ионов Eu³⁺ передается в основном по катионным узлам C_{3i} и C₂ подрешеток через ионы Tb³⁺. В результате совместного рассмотрения изменений фазового состава и морфологии образцов, а также их спектров ФЛ и дальней ИК были получены самосогласованные данные по распределению этих активаторов по центросимметричным C_{3i} и нецентросимметричным C₂ решеткам кубического сесквиоксида гадолиния, а также по поверхностным состояниям C_s на границах кристаллитов.

Установлено, что режимы синтеза в окислительной атмосфере воздуха (1, 3, 5) и в восстановительной атмосфере водорода (2,4,6) определяют, прежде всего, фазовый состав продуктов и размеры кристаллитов. Изменение этих показателей связано с перераспределением поверхностно активных ионов тербия на границах кристаллитов и сосуществованием этих ионов в различных степенях окисления Tb³⁺ и Tb⁴⁺. Это, в свою очередь, сопровождается закономерным перераспределением активаторов ФЛ по C₂ и C_{3i} катионным узлам кристаллической решетки. При этом характерным образом изменяются спектры ФЛ образцов.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 121031700315-2.

4f-3d и 4f-4d ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ N,O-ДОНОРНЫХ ФОСФИНОКСИДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Брылева Ю.А., Рахманова М.И., Артемьев А.В., Глинская Л.Г.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: bryleva@niic.nsc.ru

Синтез и исследование гетерометаллических комплексных соединений трёхвалентных лантаноидов (*Ln*) и диамагнитных ионов металлов подгруппы меди и цинка представляют большой интерес из-за проявляемого структурного разнообразия образующихся комплексов и благодаря необычным люминесцентным свойствам, возникающим вследствие близости ионов разнородных металлов. Высокие координационные числа и гибкая координационная геометрия ионов Ln^{3+} затрудняют контроль получения 4f-d-гетерометаллических комплексов, поэтому выбор мостиковых лигандов является одним из ключевых факторов успешного получения таких соединений. Полидентатные лиганды, содержащие одновременно N- и O-донорные центры, в частности, N,O-донорные фосфиноксиды, являются перспективными мостиковыми лигандами для создания 4f-d-гетерометаллических комплексных соединений вследствие оксофильности *Ln* и сродства d-металлов к атомам N.

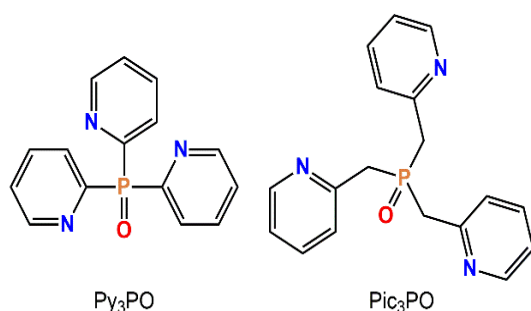


Рис. 1. Фосфиноксиды Py_3PO и Pic_3PO

Исследованы особенности формирования $Ln^{III}-M$ ($M = Zn^{II}, Cd^{II}, Cu^I, Ag^I$) гетерометаллических систем на основе третичных монофосфиноксидов (рис. 1), содержащих фрагменты пиридина, и на этой основе синтезирована серия люминесцирующих комплексных соединений. Найдено, что ионы Ln^{3+} образуют с ионами Cu^+ и Ag^+ одномерные координационные полимеры, в которых мостиковые лиганды Pic_3PO и Py_3PO связывают разнородные металлические центры, причем фосфиноксиды координируются к атомам *Ln* через атомы O групп $P=O$, а к атомам d-металлов – атомами N пиридиновых фрагментов. Взаимодействие нитратов Ln^{3+} с ионами Zn^{2+} и Cd^{2+} в присутствии Py_3PO приводит к образованию молекулярных комплексов, в которых молекула фосфиноксида выполняет мостиковую функцию с образованием координационных связей $Ln-O$ и $M-N$ ($M = Zn, Cd$). Синтезированные комплексные соединения обладают высокой термической стабильностью.

Обнаружено, что полученные гетерометаллические соединения обладают дуальной люминесценцией, т. е. содержат как характеристические узкие полосы f-f-переходов в ионе Ln^{3+} , так и широкие лиганд-центрированные полосы от d-металлических центров, что перспективно для получения материалов с настраиваемой цветностью эмиссии, недостижимой для индивидуальных комплексов лантаноидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (проект МК-1939.2022.1.3).

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА В КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛА И ПИРИМИДИНА

¹Шеховцов Н.А., ¹Воробьева С.Н., ¹Виноградова К.А., ¹Кокина Т.Е.,
^{1,2}Ищенко А.С., ^{1,2}Сковорцова С.В., ¹Рядун А.А., ¹Берёзин А.С., ³Плюснин В.Ф.,
⁴Николаенкова Е.Б., ⁴Кривопапов В.П., ⁴Тихонов А.Я., ¹Бушуев М.Б.
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090
³ИХКГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090
⁴НИОХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090
e-mail: bushuev@niic.nsc.ru

Фотоперенос протона (Excited state intramolecular proton transfer, ESIPT) – это фотохимическая реакция, которая может происходить в молекулах соединений, имеющих короткие внутримолекулярные водородные связи O–H···N или O–H···O. Соединения, демонстрирующие ESIPT, часто обладают аномальными фотофизическими / фотохимическими свойствами, к которым относятся: 1) чувствительность эмиссии к внешним воздействиям, 2) двойная эмиссия, 3) чувствительность эмиссии к растворителю или особенностям упаковки в твёрдом виде. Наличие таких свойств позволяет применять эти соединения как люминесцирующие материалы и сенсоры.

Органические соединения, демонстрирующие ESIPT благодаря наличию короткой внутримолекулярной водородной связи, часто используются как лиганды для синтеза люминесцирующих координационных соединений или идентификации ионов металлов в растворе. Координация данных лигандов к ионам металлов сопровождается их депротонированием и, как следствие, исчезновением возможностей для реализации процесса ESIPT в молекулах комплексов.

В противоположность этому общепринятому подходу использования ESIPT-активных органических соединений для синтеза люминесцирующих координационных соединений наша группа разрабатывает иной подход, который заключается в таком дизайне ESIPT-активных лигандов, который допускал бы координацию ионов металлов без депротонирования молекул лигандов (Рис. 1). Этот подход является новым и позволяет получать координационные соединения, демонстрирующие процесс ESIPT. Показано, что производные имидазола и пиримидина являются удобной платформой для синтеза ESIPT-активных комплексов цинка(II), демонстрирующих эмиссию, зависящую от длины волны квантов возбуждающего света.

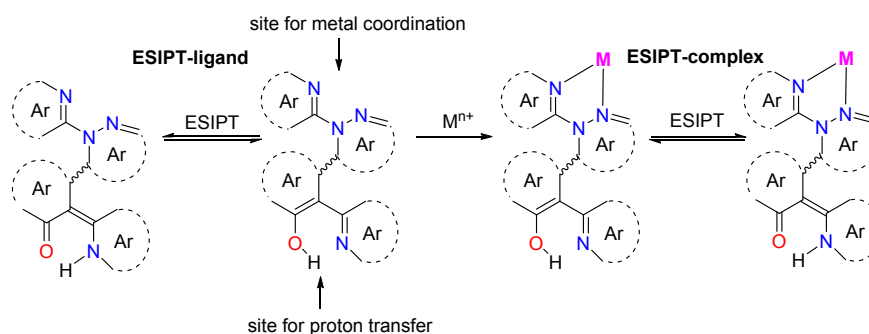


Рис. 1. Процессы ESIPT в ESIPT-активных органических соединениях и комплексах металлов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00216, <https://rscf.ru/project/21-13-00216/> в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН).

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА НИОБИЯ

¹Валеева А.А., ²Чебаненко М.И., ²Попков В.И., ³Ремпель А.А.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

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

³ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: anibla_v@mail.ru

В настоящее время дизайн нанокристаллических материалов с определенной структурой и заданными свойствами является важной задачей в материаловедении, полупроводниковой электронике, катализе, и др. Особое внимание обращается на материалы, в которых уменьшение размера частиц приводит к изменению не только структуры, но и свойств. Нестехиометрические карбиды переходных металлов (IV и V групп) имеют твердость, приближающуюся к твердости алмаза; также эти материалы вместе с твердыми растворами карбидов обладают высокой радиационной стойкостью и могут быть использованы в качестве огнеупорных радиационно-стойких покрытий в ядерных устройствах и реакторах. Соединения ниобия привлекают большое внимание исследователей благодаря своей химической стабильности, самой широкой области гомогенности и множественным функциональным возможностям.

Данная работа направлена на разработку метода синтеза, изучение структурных особенностей и функционального поведения электрокатализаторов на основе соединений ниобия.

В работе были подобраны условия для получения нестехиометрических нанокристаллов карбида ниобия NbC_y с помощью специальной термообработки цитрата ниобия в вакууме при 900-1300°C [1]. Полученный порошок был исследован с помощью рентгеновской дифракции (XRD), низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ (BET), сканирующей электронной микроскопии (SEM), просвечивающей электронной микроскопии (TEM). По данным XRD отожженные при 1200°C нанокристаллы NbC_y имеют кубическую структуру (пр. гр. *Fm-3m*, $a = b = c = 0.4468$ нм), ОКР около 12 нм, согласно данным BET удельная площадь поверхности равна 212 м²/г, пористость - 0.02 см³/г. Было обнаружено, что карбид ниобия имеет слабо выраженную микропористую структуру, связанную с наличием межчастичной пористости, что также было подтверждено результатами SEM и TEM. Были проведены исследования каталитической активности нестехиометрического карбида ниобия в процессе электролитического риформинга водного раствора этанола. Было установлено, что электрокатализатор имеет низкое значение перенапряжения водорода (-245 мВ), наклон Тафеля (90 мВ/дек) и высокую эксплуатационную устойчивость: абсолютное значение перенапряжения увеличивается на 21 мВ после 500 циклов вольтамперометрии, а плотность тока уменьшается на 5% после 20 часов хроноамперометрии. Таким образом, в этой работе была разработана простая и доступная методика получения эффективного электрокаталитического материала на основе нестехиометрических нанокристаллов NbC_y с передовыми характеристиками в производстве водорода из возобновляемых водно-этанольных растворов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-73-20012-II, <https://rscf.ru/project/19-73-20012/> в Институте химии твердого тела УрО РАН.

[1] Chebanenko M.I., Danilovich D.P., Lobinsky A.A., Popkov V.I., Rempel A.A., Valeeva A.A. // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. №46. P.16907-16916.

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА АПАТИТ ГЕРМАНАТА,
ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ РЗЭ, ЯВЛЯЮЩИЕСЯ ЭФФЕКТИВНЫМИ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯМИ ИК И УФ ИЗЛУЧЕНИЯ В ВИДИМЫЙ СВЕТ**

¹Васин А.А., ^{1,2}Зуев М.Г., ¹Попов И.Д., ¹Заболоцкая Е. В.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

²УрФУ им. Первого Президента РФ Б. Н. Ельцина, ул. Мира 19, Екатеринбург 620002

e-mail: andrey-htt@yandex.ru

Соединения состава $\text{Ca}_2\text{La}_{7.2}\text{Eu}_{0.8}(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ (1) ($x = 0.18, 0.3, 0.48, 0.6, 0.78$) были синтезированы в две стадии. На 1-ой стадии были получены соединения $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2}$ (соединения (2) со структурой типа апатита: пр. гр. $P 63/m$) и $\text{Ca}_2\text{Eu}_8(\text{GeO}_4)_{6-x}(\text{PO}_4)_x\text{O}_{2+x/2-\delta}$ (соединения (3) со структурой типа оливина: пр. гр. $P -1$). Для синтеза соединений (2) и (3) стехиометрические количества CaCO_3 , Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$) растворили в концентрированной HNO_3 , GeO_2 был переведен в раствор $0.5\text{M NH}_4\text{OH}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. После прибавления к раствору $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, полученная органосолевая смесь была прилита к раствору, содержащему $[\text{Ge}_7\text{O}_{16}]^{4-}$ и $[\text{PO}_4]^{3-}$ группы. Полученный раствор был выпарен, прокален до разложения цитратнометаллического комплекса и удаления пиролитического углерода и отожжен при температуре 1100°C . На 2-ой стадии из однофазных поликристаллических порошков (2) и (3) методом твердофазного синтеза были получены образцы (1).

Образцы (1) образовали кристаллы гексагональной сингонии со структурой типа апатита. В составе люминофора с $x = 0.78$ обнаружена примесная фаза моноклинного LaPO_4 . На спектрах электронного парамагнитного резонанса соединений (1) были обнаружены широкие сигналы с $g \approx 2.13$ и 4.26 , которые могут быть отнесены к парамагнитным центрам, формируемым ионами Eu^{2+} в позициях $4f$ (центр координирован 9-ю ионами O^{2-}) и $6h$ (ионы расположены в плоскостях $z = 0.25$ и $z = 0.75$ и координированы 7-ю ионами кислорода). На спектрах люминесценции помимо узких линий в красной и оранжевой областях спектра, соответствующих f-f переходам иона Eu^{3+} также присутствует широкая полоса в области $430\div 560$ нм соответствующая высвечиванию ионов Eu^{2+} через переходы $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$.

Аналогично образцам (2) и (3) была синтезирована серия (4) твердых растворов $\text{Sr}_2\text{La}_{8-x-y}\text{Er}_x\text{Yb}_y(\text{GeO}_4)_6\text{O}_{2-\delta}$ ($x = y = 0.01, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15$). На спектрах люминесценции, полученных при УФ-возбуждении через переход $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{G}_{11/2}$ (линия с пиковой длиной волны 378 нм), наблюдается серия узких линий, соответствующих f-f переходам иона Er^{3+} , в сине-зеленой части спектра (пики $486, 518$ и 548 нм, соответствующие переходам $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, причем максимальную интенсивность высвечивания имеет образец с $x = y = 0.075$. При записи спектров апконверсии люминесценции (возбуждении монохромным излучением от лазерного модуля с длиной волны 980 нм) удалось зарегистрировать линии в областях: $775\text{-}875$ нм (переход $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), $640\text{-}700$ нм (переход $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) и наиболее интенсивные линии в области $510\text{-}560$ нм (пик 522 нм - переход $^2\text{H}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$; пики 549 и 556 нм - переход $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$). Наибольшую интенсивность апконверсии имеет также образец с $x = y = 0.075$.

Механизм апконверсии для образцов (4) может быть представлен в виде: $^4\text{I}_{15/2} + h\nu(980 \text{ нм}) \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$; Er^{3+} , $^2\text{F}_{7/2} + h\nu(980 \text{ нм}) \rightarrow ^2\text{F}_{5/2}$; Yb^{3+} , $^4\text{I}_{11/2} + ^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^4\text{F}_{7/2}$; Er^{3+} , $^4\text{F}_{7/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$; Er^{3+} , $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (зелёная линия), $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (красная линия), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (линия в ближней ИК области). Также при возбуждении через переход $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (976 нм) удалось обнаружить линию стоксового высвечивания с пиком 1.53 мкм ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БАРИЕВЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ

¹Вепрева А.И., ¹Дубовцев Д.Ю., ¹Кузьмина К.А., ¹Зорин А.А., ¹Перминов В.М.,
^{1,2}Саева Н.С., ^{1,2}Кузьмин А.В.

¹ВятГУ, ул. Московская, 36, Киров, 610000

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

e-mail: a.vepreva98@mail.ru

В работе представлены результаты исследований высокотемпературных стекол системы $(50-x)\text{SiO}_2-30\text{BaO}-20\text{MgO}-x\text{Al}_2\text{O}_3/\text{V}_2\text{O}_5$ (мас.%) с частичным замещением SiO_2 на Al_2O_3 и V_2O_5 (3 и 4 мас.% с маркировками 3А и 3В соответственно), предназначенные для склейки керамики YSZ (оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия) в устройствах, работающих при температурах 1000–1100°C. В работе рассмотрено влияние состава на кристаллизацию и диффузию при длительных выдержках (до 1000 ч). Выбор системы обусловлен данными полученными в предыдущей работе [1].

Термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) полученных стеклогерметиков лежит в диапазоне $8,2 - 9,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и близок к ТКЛР керамики YSZ ($9 - 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что говорит о хорошей термической совместимости.

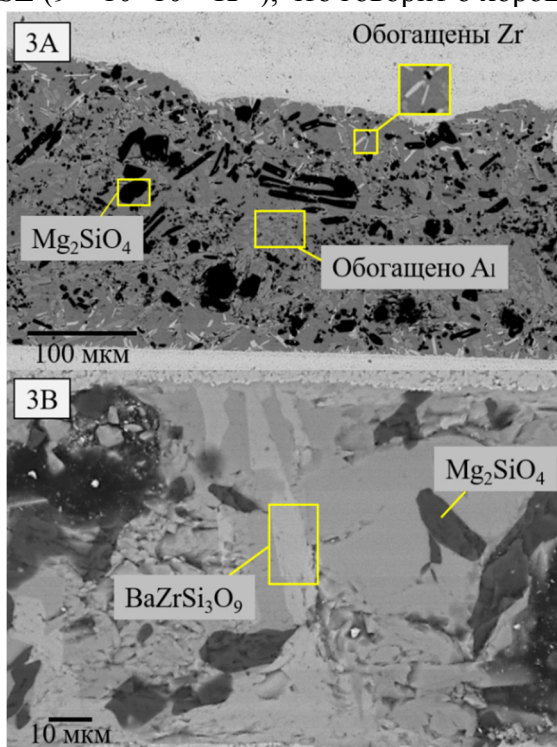


Рис. 1. Микрофотографии склейки YSZ|герметик|YSZ после выдержки 1000 ч при 1000°C на воздухе.

Как видно из микрофотографий склейки YSZ|герметик|YSZ после выдержки 1000ч (рисунок 1), в образце 3А кристаллы более мелкие, распределены равномерно по всему объему стекла и в основном представлены силикатом магния Mg_2SiO_4 . Также в данном стекле не наблюдалось заметной диффузии, но имеющиеся у границы кристаллы, являются продуктами взаимодействия электролита и стекла.

В стекле 3В кристаллы более крупные и помимо силиката магния образуется соединение $\text{BaZrSi}_3\text{O}_9$, которое формируется при диффузии циркония в объеме стекла.

Несмотря на кристаллизацию и химическое взаимодействие, стеклогерметики совместимы с керамическим электролитом YSZ: отсутствуют сквозные поры и трещины. Это позволяет использовать данные стекла для электрохимических устройств, работающих при высоких температурах.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-30051).

[1] Qi S., Portnikova N.M., Ananyev M. V. et al. //Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. V. 26. P. 2916–2924.

**РАЗРАБОТКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР
НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

¹Викулова Е.С., ¹Доровских С.И., ¹Караковская К.И., ¹Корецкая Т.П.,
¹Гусельникова Т.Я., ²Сергеевичев Д.С., ¹Басова Т.В., ¹Морозова Н.Б.
¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
²НМИЦ им. ак. Е.Н. Мешалкина Минздрава России, ул. Речкуновская, 15,
Новосибирск, 630055
e-mail: lazorevka@mail.ru

Разработка улучшенных антибактериальных материалов является необходимым этапом повышения эффективности современных медицинских имплантатов, поскольку наиболее тяжелые осложнения реконструктивных операций обусловлены инфекционным воспалением. При этом возрастающая резистентность бактерий к антибиотикам требует использования альтернативных биоцидных агентов. В настоящей работе в этом качестве предложены гетероструктуры на основе Ag и благородных металлов (Ir, Pt, Au).

Такие пленочные материалы применены для модификации поверхности двух типов востребованных материалов имплантатов: металлических (TiAl6V4) и полимерных (полиэфирэфиркетон, армированный углеродным волокном, CFR-PEEK). Сплошные слои из благородных металлов (0.5-1.5 мкм) синтезировали методом химического газофазного осаждения (MOCVD) в окислительной атмосфере, используя ацетилацетонатные и дивалоилметанатные прекурсоры ($\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{acac})$, $\text{Me}_3\text{Pt}(\text{acac})\text{Py}$, $\text{Me}_2\text{Au}(\text{dpm})$). Далее на их поверхность наносили наночастицы и островковые образования серебра с различной концентрацией металла (от 4-6 до 36 мкг/см²) посредством физического газофазного осаждения (термический PVD) или MOCVD (из гексафторацетилацетонатного прекурсора $[\text{Ag}(\text{cod})(\text{hfac})]_2$ в восстановительной атмосфере). Полученные гетероструктуры охарактеризованы набором физико-химических методов, включая СЭМ, РФЭС, РФА.

Проведены серии модельных экспериментов по оценке кинетики растворения серебра с поверхности слоя благородного металла в сравнении исходным материалом имплантата. Для всех гетероструктур Ag/M/TiAl6V4(CFR-PEEK) отмечено значительное увеличение скорости выделения Ag⁺. Например, для M = Ir в первые 2 часа проявляется четырехкратное различие. Характер растворения серебра зависит от концентрации и формы компонента. Например, для в случае несплошной пленки максимальная скорость растворения серебра достигается после 48 ч., в случае наночастиц (AgNPs) – через 24 ч.

Кинетические особенности выделения серебра обуславливают различия в антибактериальной активности соответствующих гетероструктур: для образцов Ag/Ir с AgNPs характерно полное ингибирование роста *S. aureus*, *P. aeruginosa* через 24 часа, тогда как для гетероструктур с несплошной Ag плёнкой на поверхности в первые 24 часа наблюдается частичное ингибирование роста, полное происходит после 48 часов.

Ряд образцов был имплантирован экспериментальным животным (крысы, подкожно), проведены гистологические исследования реакции организмов на исследуемые материалы имплантатов. Показано, что умеренные скорости выделения серебра в случае гетероструктур со средней концентрацией Ag (18-20 мкг/см²) приводят к более высоким показателям *in vitro* биосовместимости материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-15-00222-П).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛО[1,5-А][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА

^{1,2}Виноградова К.А., ³Санникова В.А., ³Филиппов И.Р., ^{2,3}Воробьев А.Ю., ¹Первухина Н.В., ¹Наумов Д.Ю., ^{2,4}Глебов Е.М., ⁴Малахова Ю.А., ¹Березин А.С., ¹Рахманова М.И.

¹ИХХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова 1, Новосибирск, 630090

³НИОХ РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090

⁴ИХКиГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: kiossarin@mail.ru

К числу незатухающих направлений синтеза новых координационных соединений, обладающих ценными функциональными свойствами, относится получение, исследование строения и свойств люминесцирующих комплексов металлов. Это обусловлено развитием современной молекулярной электроники, которая нуждается в синтезе люминесцирующих органических и координационных соединений — перспективных материалов для создания люминесцентных органических диодов (OLED). Привлекательными ионами металлов для такого синтеза могут выступать Cu^+ , Zn^{2+} и Mn^{2+} . С одной, стороны, все эти металлы являются сравнительно недорогими, с другой, их соединения могут демонстрировать нетривиальные фотолюминесцентные свойства.

Фенантролин и многочисленные его производные являются широко используемым классом хелатных лигандов для синтеза различных люминесцирующих комплексных соединений. В данной работе была использована новая двухстадийная методика [1], которая приводит к получению производных пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролина, которые могут использоваться как хелатные лиганды. При этом может происходить практически неограниченная функционализация 2 и 3 положения в пиразольном цикле различными заместителями в зависимости от использованного непредельного кетона (рис. 1).

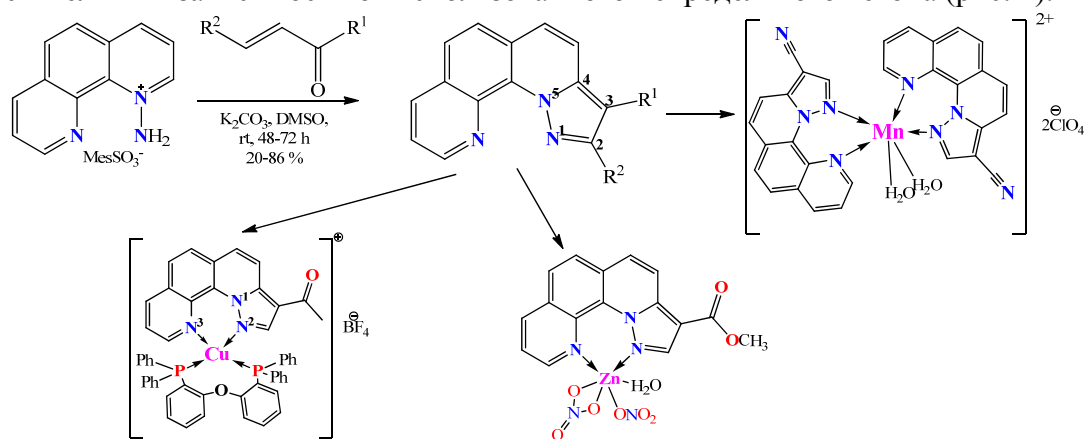


Рис. 1. Люминесцирующие комплексы Cu(I) , Zn(II) , Mn(II) с пиразоло[1,5-а][1,10]фенантролинами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00255).

[1] Sannikova V.A., Filippov I.R., Karmatskikh O.Y., Panfilov M. A., Andreev R.V., Vorob'ev A.Yu. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **2020**, 56, 1042.

ВЛИЯНИЕ Na_2TiO_3 И TiO_2 НА СИНТЕЗ Ti-СОДЕРЖАЩИХ Mg-Ni-ГИДРОСИЛИКАТОВ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ

Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.

ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034

e-mail: gatina.en@iscras.ru

Спрос на умные материалы с полифункциональными свойствами существенен в промышленности, т.к. сочетание множества свойств позволяет использовать такие материалы для разработки высокопроизводительных матриц для фильтрации жидких и газообразных сред, в качестве сорбентов, для катализа. Вхождение титана в нанотрубчатую гидросиликатную матрицу подтверждена несколькими работами [1-2]. Нами была начата работа по синтезу и исследованию наночастиц Mg-Ni-гидросиликатов в условиях гидротермального роста при использовании в качестве Ti-содержащего компонента следующих соединений: TiO_2 , TiF_4 , MgTiO_3 , $(\text{Mg}, \text{Ti})_2\text{SiO}_4$ [2-4].

Накопленный опыт по гидротермальному синтезу природоподобных соединений - амфиболов, 3х-рядных волокон, монтмориллонитов, гидросиликатов со структурой хризотила позволяет модифицировать известные структуры под действием различных *T-p*-условий, сред и введением Me-содержащих допантов в процессе роста и получить новые материалы.

В данной работе предложен метод получения Ti-содержащих Mg-Ni-гидросиликатов трубчатой морфологии при введении титана в виде осажденного TiO_2 и реактива Na_2TiO_3 . Гидротермальная обработка суспензий осуществлялась в течении 24 часов при давлении 70 Мпа, температурах 350 и 400°C в водной и в сильнощелочной среде. По окончании синтеза продукты гидротермальной обработки отмывались от щелочных компонентов и высушивались при температуре 100°C.

Синтезированные образцы гидросиликатов магния и никеля подвергли комплексному анализу: рентгенофазовый анализ, электронно-микроскопическое исследование (СЭМ и ПЭМ), исследование удельной площади поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота. Проанализировав данные о фазовом составе образцов Mg-гидросиликатов, было установлено, что добавка Na_2TiO_3 оказывает незначительное влияние на процесс формирования нанотрубок (получена фаза хризотила со структурой $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (JCPDS 43-662) и следы пластинчатых гидросиликатов). При добавлении в смесь осажденного TiO_2 в полученных образцах наблюдались фазы титаната магния, брусита, пластинчатых силикатов.

Электронно-микроскопическим исследованием было установлено, что образцы представляют собой вытянутые наночастицы с размерами: длина от 0,5 до 5,0 мкм, диаметр от 50 до 100 нм.

Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).

[1] Bloise A., Barrese E., Apollaro C. // N. Jb. Miner. Abh. 2009. Vol. 185/3, P. 297-304.

[2] Maslennikova T.P., Korytkova E.N., Gatina E.N., Pivovarova L.N. // Glass Physics and Chemistry, 2018, Vol. 42, No.6, pp. 627–630.

[3] Maslennikova T.P., Gatina E.N. // Russ J Appl Chem. 2018. 91. P. 286–291.

[4] Масленникова Т. П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н. // ФХС. 2018. Т. 44. № 6. ПРИЛОЖЕНИЕ, с. S63–S67.

ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ SiC КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИРИДИЯ

Голосов М.А., Уткин А.В., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
e-mail: golosov@solid.nsc.ru

Карбид кремния является неотъемлемым компонентом высокотемпературных конструкционных материалов, так как он способен на длительную работу в окислительных условиях при температуре до 1600°C и знакопеременных механических нагрузках. Однако, данный материал плохо поддается механической обработке и практически не спекается до ~ 2200°C. В связи с чем изготовление деталей сложной формы из SiC и соединения из между собой является довольно сложной задачей. Одним из перспективных методов соединения SiC является способ формирования соединения через промежуточный металлический слой [1]. Иридий, благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая температура плавления (2446°C), низкая скорость рецессии в кислороде и чрезвычайно низкая проницаемость по кислороду, является перспективным компонентом соединительного слоя для SiC керамики [2]. К сожалению, сведения о системе SiC-Ir весьма ограничены. Метод полубесконечных диффузионных пар является наиболее подходящим для исследования диффузионной зоны соединения, кинетики, процессов фазообразования и эволюции морфологии.

Целью данной работы является физико-химическое исследование взаимодействия иридия с карбидом кремния в диффузионных парах.

В процессе взаимодействия иридия и карбида кремния при различных временах выдержки и температурах 1300-1400°C были обнаружены слои продуктов в порядке: Ir/Ir₃Si/эвтектоид (состоящий из фаз Ir₃Si и Ir₃Si₂)/Ir₃Si₂/IrSi/IrSi+C. Сравнение размеров слоев IrSi и IrSi+C указывает на то, что скорость диффузии атомов иридия значительно превышает скорость диффузии атомов кремния. Также было выяснено, что реакция проходит в кинетическом режиме вплоть до 56 часов выдержки при 1350°C, что может быть объяснено совокупностью двух факторов: 1) облегченной диффузией атомов иридия за счет большого количества инертных частиц углерода в диффузионной зоне, и 2) высокой энергией диссоциации ковалентной связи Si-C (435 кДж/моль) [3]. При времени выдержки 28-56 часов были обнаружены периодически расположенные слои IrSi без углерода и слои IrSi с равномерно распределенными в них зёрнами углерода. Предложено объяснение механизма формирования такой морфологической картины. Согласно данным КР спектроскопии степень упорядоченности образующегося углерода увеличивается со временем выдержки. Впервые получены значения коэффициентов термического расширения и микротвердости некоторых силицидов иридия, а также значения теплопроводности IrSi. Получены образцы SiC керамики, соединённые промежуточным слоем из иридия, и имеющие среднюю прочность на 3т. изгиб ~ 110 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-19-00212).

- [1] Liu G. et al. Recent advances in joining of SiC-based materials (monolithic SiC and SiCf/SiC composites): Joining processes, joint strength, and interfacial behavior // J Adv Ceram. 2019. Vol. 8, № 1. P. 19–38.
[2] Wu W., Chen Z. Iridium Coating: Processes, Properties and Application. Part I // Johnson Matthey Technology Review. 2017. Vol. 61, № 1. P. 16–28.
[3] J. Drowart, G. De Maria, M.G. Inghram, Thermodynamic study of SiC utilizing a mass spectrometer, J. Chem. Phys., 29 (1958) 1015–1021.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

¹Деева Ю.А., ²Мирзоракхимов А.А., ²Бажал В.В., ³Тарутина Л.Р.,
¹Кадырова Н.И., ¹Чупахина Т.И.
¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
²УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620219
³ИБТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066
 e-mail: juliahik@mail.ru

Поиск новых оксидных фаз, обладающих оптимальными диэлектрическими параметрами, является актуальной задачей. Это требует знания критериев проявления высоких значений диэлектрической проницаемости в материалах и возможностей управления этими параметрами.

Объектами исследований являются керамические покрытия и композитные структуры на основе твердого раствора сопряженного замещения состава $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$ [1] и перовскита $SrTiO_3$.

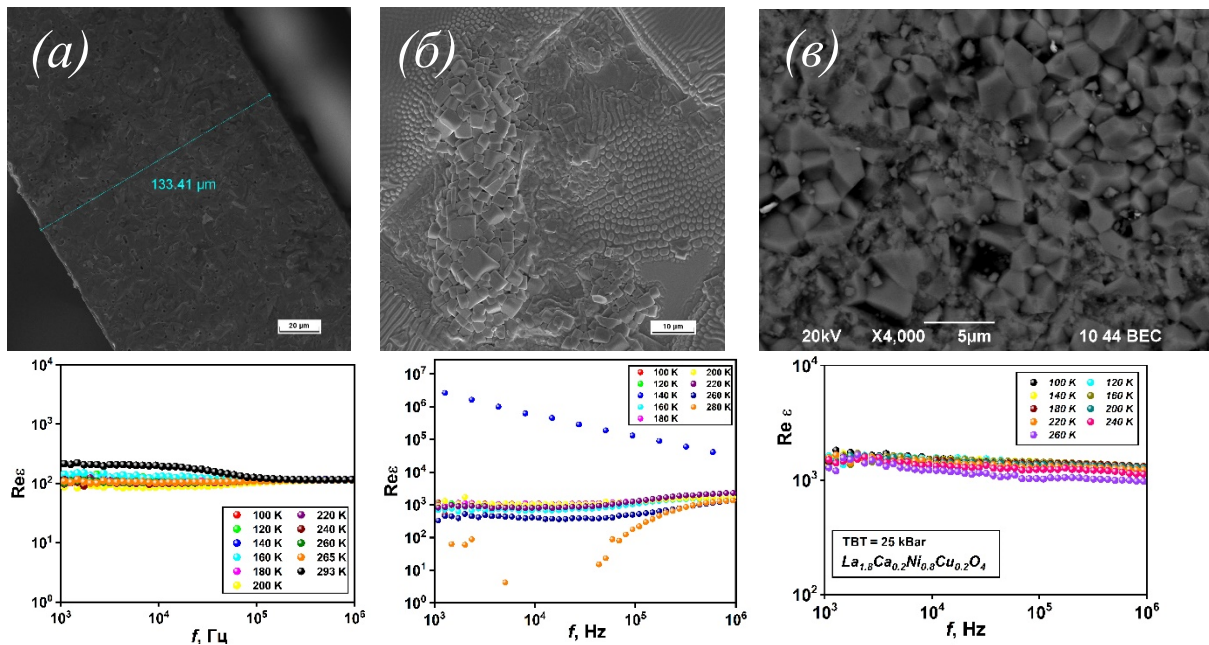


Рис. 1. Микрофотографии и диэлектрическая проницаемость керамической пленки (а), композита (б) и керамики после термобарической обработки (в) на основе $La_{1,8}Ca_{0,2}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$.

Наиболее высокое значение диэлектрической проницаемости наблюдается для керамики, полученной после термобарической обработки (в). Однако, для керамической пленки был увеличен температурный диапазон диэлектрической проницаемости до комнатной температуры, что является перспективным для практического приложения.

[1] Yu.A. Deeva, T.I. Chupakhina, N.V. Melnikova, A.A. Mirzorakhimov // Ceramics International. 2020. V. 46. P. 15305–15313.

КАТИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

¹Денисова Т.А., ^{1,2}Федоров Д.С., ²Бузлуков А.Л., ¹Медведева Н.И., ¹Максимова Л.Г.,
³Спиридонова Т.С., ¹Суетин Д.В., ¹Тютюнник А.П., ⁴Корона Д.В., ¹Бакланова Я.В.,
⁵Солодовников С.Ф., ⁵Золотова Е.С., ³Хайкина Е.Г.
¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
²ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137
³БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047
⁴УРФУ, ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002
⁵ИНХ СО РАН, просп. акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: secretary@ihim.uran.ru

Для разработки твердотельных натриевых аккумуляторов важен поиск составов с хорошей диффузией натрия. В работе представлены результаты комплексных исследований по установлению механизма переноса ионов натрия в соединениях с шеелитовым типом структуры состава $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$), а также твердых растворов на их основе $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.05, 0.075, 0.1$). Для ряда соединений $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$, $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{La}, \text{Bi}$) предложены оригинальные методы синтеза с использованием пиролиза сложных металл-формиатных комплексов.

На основе ab initio расчётов и результатов ЯМР эксперимента с привлечением данных импедансной спектроскопии показано, что перенос ионов натрия на дальние расстояния в молибдатах натрия-циркония наблюдается при температурах выше 720 К (для $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$) и 750 К (для $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$) и характеризуется высоким энергетическим барьером ~1.0-1.2 эВ. В случае $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ также обнаружены низкоэнергетические локальные перескоки с частотой 10^5 с^{-1} при температуре выше 550 К, что в спектрах ЯМР проявляется в возникновении дополнительной узкой линии [1].

Для молибдатов $\text{Na}_5M(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}$) и твердых растворов на их основе состава $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($x = 0.05, 0.075, 0.1$) установлено, что подвижность ионов Na^+ увеличивается в ряду $\text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$ и зависит от величины x , т.е. числа вакансий в натриевой подрешетке. Наибольшая ионная проводимость обнаружена у состава $\text{Na}_{4.9}\text{Bi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$, для которого значение проводимости равно $\sigma \sim 10^{-4} \text{ См/см}$ при $T = 720 \text{ К}$, что сравнимо по порядку величины с молибдатами натрия-магния-алюминия со структурой NASICON [2]. Согласно первопринципным расчетам и данным ЯМР ^{23}Na , механизм диффузии ионов натрия определяется перескоками атомов не только между эквивалентными позициями Na2 (16f), но, в первую очередь, через неэквивалентные позиции Na1 (4a) и Na2 (16f). Энергетический барьер для обоих скачков ионов Na^+ равен ~1 эВ, а частота ионных скачков достигает значений $10^3 - 10^4 \text{ с}^{-1}$ при $T \approx 650 \text{ К}$ для $\text{Na}_5\text{Y}(\text{MoO}_4)_4$ и при $T \approx 500 \text{ К}$ для $\text{Na}_{4.9}\text{Bi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$.

Таким образом, шеелитоподобные соединения $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Na}_{5-x}M_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ ($M = \text{Y}, \text{La}, \text{Bi}, x = 0, 0.05, 0.075, 0.1$) можно рассматривать как новые материалы для твердотельных электрохимических устройств с проводимостью по ионам натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-12-00395).

- [1] D.S. Fedorov, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova et al. // *Ceramics International*. 2022. V.48. P. 32338–32347.
[2] А.Л. Бузлуков, Д.С. Федоров, А.В. Сердцев и др. // *ЖЭТФ*. 2022. Т.161. № 1. С.53–56.

**ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК
ФТАЛОЦИАНИНОВ ЖЕЛЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА
КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ
ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ NO И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ**

Пелевина А.А., Доровских С.И.

Институт неорганической химии им. Николаева А.В. СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: *reter16@niic.nsc.ru*

Ранняя диагностика заболеваний дыхательных путей является одной из важнейших задач здравоохранения. Конденсат выдыхаемого воздуха является идеальной платформой для диагностики воспалительных процессов в дыхательных путях, на протекание которых указывают биомаркеры – NO и его метаболиты. В мире ведутся поиски «упрощенных» методов обнаружения биомаркеров, с применением сенсорных датчиков, исследования новых материалов для селективного мониторинга концентраций биомаркеров (ниже 0.1 мкМ) в слюне. Общим требованием, предъявляемым к материалам сенсоров, является их высокая чувствительность к определяемому аналиту при его очень низких концентрациях и селективность в присутствии факторов окружающей среды. Хотя сенсоры на основе пленок фталоцианинов переходных металлов (МРС) характеризуются хорошей чувствительностью к оксидам азота их последующая модификация является актуальной для анализа малых концентраций NO и его метаболитов. Модификация поверхности МРС наночастицами металлов платиновой группы позволяет генерировать дополнительные адсорбционные центры, что может усилить чувствительность материала сенсора к NO и его метаболитам.

В настоящей работе с применением методов физического и химического осаждения из газовой фазы получены гетероструктуры с наночастицами Au на основе пленок FePc(R) с периферийными заместителями FePcF₄, FePcTb₄. Показана возможность управления концентрацией и размерами наночастиц Au в пределах (от 0.34 до 10 мкг/см²) и (от 2 до 120 нм) соответственно. Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) исследовано электрохимическое поведение образцов пленок FePc(R) и Au/FePc(R) в реакциях с участием метаболитов NO. Измерения проводили с использованием ячейки (Э-7СФ, Элинс), AgCl и Pt электродов. Электрохимическое окисление NO на пленках исследовали в PB буфере, используя NaNO₂ для генерации NO по реакции диспропорционирования ($3\text{HONO} \rightarrow 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$). Электрохимическое окисление NO₂⁻, полученного из растворов NaNO₂, исследовали на пленках в PBS буфере. Для определения типа лимитирующей стадии электрохимических превращении для каждого образца записывали ЦВА кривые в диапазоне потенциалов от -300 до 1200 мВ при различных концентрациях NO, NO₂⁻ (от 0.25 до 2-2.5 мМ) и при скоростях развертки (*v* от 100 до 500 мВ/с). Для всех образцов необратимые процессы окисления протекают с участием 2-х электронов в диффузионном режиме. Показано, что введение наночастиц Au способствует смещению пиков окисления в сторону меньших потенциалов. Амперометрические исследования показали возможность образцов FePc и Au/FePc(R) детектировать NO, NO₂⁻ в интервале концентрации 25-250 мМ. Пределы детектирования (LOD) для FePc(R) на NO и NO₂⁻ лежат в интервалах 1.2-2.2 и 1.3-2 мМ, соответственно. Модификация поверхности образцов наночастицами Au приводит к понижению данных пределов в ~ 2-3 раза.

Исследования проведены при поддержке РФФ, проект № 21-73-10142.

**КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ
И ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ:
СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА**

^{1,2}Дудко Е.Р., ^{1,2}Павлов Д.И., ^{1,2}Потапов А. С.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, д. 1, Новосибирск, 630090

e-mail: dudko_er@mail.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – класс соединений, которые составлены из ионов металлов, соединенных органическими молекулами (лигандами) в полимерную структуру. Такие соединения, как правило, оказываются пористыми за счет системы полостей или каналов, что определяет их основную сферу применения – адсорбция для разделения или хранения газов. Используемые металлы и лиганды определяют многие другие важные физические свойства: магнитные, люминесцентные, каталитические и др. Получение люминесцентных соединений становится все более перспективным направлением в последнее время, поскольку их можно использовать в качестве сенсоров на различные токсичные молекулы или ионы. Использование МОКП в качестве таких сенсоров имеет ряд преимуществ: возможность проведения экспресс-тестов, регенерации образца.

В нашей группе ранее были получены новые лиганды на основе производных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов. За счет протяженной π -системы такие соединения зачастую обладают яркой люминесценцией и могут использоваться для синтеза МОКП с люминесцентными свойствами. В данной работе обсуждается получение новых лигандов: 4,7-ди(4-карбокспиразол-1-ил)-2,1,3-бензохалькогенадиазолов (4,7-bXdbpc, X = S, O) и 4,6-ди(4-карбокспиразол-1-ил)-2,1,3-бензохалькогенадиазолов (4,6-bXdbpc, X = S, O). При их взаимодействии с солями цинка или кадмия в присутствии различных N-донорных лигандов (dim, bpy, 4,7-ди(имидазол-1-ил)бензотиадиазол (dibt), 4,7-ди(триазол-1-ил)бензотиадиазол (dtbtd)) был получен ряд 2D-полимеров: [Zn(4,7-btdbpc)(dibt)] (1), [Zn₂(bpy)(4,7-bodbpc)₂(H₂O)₂] (2), [Zn(4,7-bodbpc)(dibt)] (3), [Zn₄(4,7-bodbpc)₄(dim)₄] (4), [Cd(4,7-btdbpc)(dtbtd)(DMA)] (5), [Cd₂(4,7-btdbpc)₂(H₂O)₄] (6), [Cd(4,7-bodbpc)(dibt)] (7). Многие из полученных координационных полимеров (1, 3, 4, 7) оказываются пористыми, что делает перспективным изучение их адсорбционных свойств. Были изучены люминесцентные свойства данных МОКП, изготовлены светодиоды, покрытые слоем люминесцентных соединений, для [Zn(4,7-btdbpc)(dibt)] изучен люминесцентный отклик на различные аналиты: катионы металлов, неорганические анионы, антибиотики, растворы аминов. Полученные данные позволяют считать данный МОКП перспективным в качестве сенсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-43-00017).

**ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА
НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОРОШКА Al-2.3%V
В СРАВНЕНИИ С Al,
ИСПОЛЬЗУЕМЫМ В 3Д-ПЕЧАТИ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ СЛС**

¹Еселевич Д.А., ¹Шевченко В.Г., ¹Попов Н.А., ¹Бакланов М.Н.,
²Винокуров З.С., ³Ким Г.А.

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

²ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

³ИОС УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 22/20, Екатеринбург, 620137

e-mail: diablohulk@gmail.com

Широкое применение в процессах 3Д-печати деталей методом селективного лазерного сплавления (СЛС) в настоящее время нашли порошки Al и сплавы на его основе в качестве исходного сырья [1, 2]. Однако изделия, полученные таким способом, из-за низких скоростей охлаждения, влияния среды, в которой ведется сплавление, и оксида на поверхности порошков, зачастую имеют крупнозернистую структуру, что отрицательно сказывается на их механических свойствах [3, 4]. С целью повышения эксплуатационных свойств конечной детали осуществлено модифицирование (легирование) Al ванадием и методом распыления азотом получен порошок на основе сплава Al-2.3%V. Изучен процесс его окисления в потоке сухого воздуха при различных скоростях нагрева методами ТГ/ДСК (до 50°С/мин.) в интервале 25-1200 °С и in-situ рентгеновской дифракции (до 100°С/мин.) в интервале 25-900°С. Для сравнения, в качестве исходного (первичного), использовался порошок Al марки АПК аналогичной дисперсности, нашедший коммерческое применение в современных 3Д-принтерах.

Проведена аттестация исходного и модифицированного порошков Al. Установлено, что ванадий благоприятно воздействует на разрушение оксидных оболочек на поверхности частиц порошка даже при повышенных скоростях нагрева. Наличие в структуре сплава Al-2.3%V интерметаллидных включений (Al₃V и Al₁₀V), отсутствие легкоплавких фазовых составляющих (AlVO₄, V₂O₅) и более высокая поглощающая способность порошка сплава в процессе окисления, по сравнению с исходным Al, должны способствовать улучшению механических свойств и снижению пористости сплавленного материала, полученного методом СЛС.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20013, <https://rscf.ru/project/22-23-20013>.

[1] Осокин Е.Н. // Электрон. Дан. – Красноярск: ИПК СФУ. 2008. 421 С.

[2] Гопиенко В.Г. // - СПб.: Издат. Политехн. Ун-та. 2012. 356 С.

[3] Niu H.J., Chang I.T.H. // J. Mater. Sci. 2000. V. 35. P. 31-38.

[4] Asgharzadeh H., Simchi A. // Mater. Sci. Eng. 2005. V 403. P. 290-298.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ
ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИББСИТА
В СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ
НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Жужгов А.В., Исупова Л.А., Кругляков В.Ю., Супрун Е.А., Горкуша А.С.
ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
e-mail: zhuzhgov@catalysis.ru

Ранее нами в работах [1-3] продемонстрирована возможность использования продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) для получения Mg- и Ba-алюминиевых систем стехиометрического состава $MeAl_2O_4$ (где $Me = Mg^{2+}, Ba^{2+}$) путем гидрохимической обработки продуктов термоактивации ЦТА-ГБ в растворах азотнокислого магния или бария в гидротермальных и «мягких» условиях (при комнатной температуре). В сопоставлении с традиционным керамическим методом это позволяет снизить температурный режим термической обработки и синтезировать высокодисперсные продукты алюмината магния или бария.

На основе полученного задела, отраженного в работах [1-3], нами обнаружена повышенная реакционная способность центробежно термоактивированных продуктов гиббсита по отношению к водным растворам азотнокислого никеля при комнатной температуре, а также в гидротермальных условиях. С использованием ряда физико-химических методов исследования показана возможность получения высокопроцентных смешанных алюмоникелевых оксидных систем с содержанием никеля (~33 масс.%). Показано, что термообработка продуктов гидрохимического взаимодействия – ксерогелей в диапазоне 350-850°C приводит к образованию фаз NiO и высокодисперсных твердых растворов никеля на базе шпинельной структуры $NiAl_2O_4$ с различным их соотношением с высокой удельной поверхностью 140-200 м²/г. Гидрохимическая обработка суспензий при комнатной температуре обеспечивает после прокаливания преимущественное образование фазы NiO, распределенной на поверхности алюмооксидной матрицы, в то время как гидротермальная обработка при 150°C приводит к более глубокому взаимодействию компонентов суспензии на стадии обработки, что приводит после термической обработки к формированию преимущественно плохо окристаллизованной шпинели («протошпинели») $NiAl_2O_4$.

Полученные результаты демонстрируют хорошую основу для синтеза высокопроцентных катализаторов, содержащих переходные и непереходные металлы, на основе центробежно термоактивированных продуктов гиббсита, в том числе стехиометрического состава, малоотходным методом, обеспечивающим сокращение количества исходных реагентов, стадий приготовления, стоков, а также сократить суммарное количество нитратов, в сравнении с нитратной классической схемой соосаждения этих соединений с подобным фазовым и химическим составом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00241).

- [1] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Suprun E.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 94. P. 152–161.
[2] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Glazneva T.S. et al. // Chemistry. 2022. V. 4. P. 318–328.
[3] Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Suprun E.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 95. P. 512–518.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ $\text{TiO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$

¹Завьялова А.Ю., ²Смыслов Р.Ю., ^{1,2}Бугров А.Н.

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

²ИВС РАН, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199004

e-mail: zavialova.a.y@gmail.com

Наночастицы $\text{TiO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$ за счет эффективной фотолюминесценции в красной области спектра активно используются в оптоэлектронике (лазеры, светодиоды, оптические волноводы) и биомедицине (люминесцентные метки). Узкие полосы и длительное время жизни люминесценции, на порядок превышающее времена жизни стандартных флуорисцентных белков, даёт ионам Eu^{3+} , введенным в кристаллические матрицы, преимущества при разработке материалов, используемых для распознавания клеточных культур, а также в криминалистических исследованиях. Оптические свойства TiO_2 : высокая прозрачность в УФ и видимом диапазонах, высокий коэффициент преломления и большая ширина запрещенной зоны, позволяет увеличить поглощающую способность люминесцентных центров Eu^{3+} , располагающихся как в кристаллических структурах, так и в аморфном окружении. Например, наночастицы $\text{TiO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$, инкапсулированные в поли(молочной-со-гликолевой кислоте) (ПМГК), показали возможность их эффективного применения для биовизуализации на примере детектирования клеток рака молочной железы MCF-7. Полученные наночастицы обладали интенсивной красной люминесценцией при возбуждении длиной волны 405 нм, а оболочка из биоразлагаемого ПМГК не оказала влияния на люминесцентные свойства наночастиц, одновременно повысив их биосовместимость [1]. В качестве люминесцентной метки наночастицы $\text{TiO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$ также могут быть применимы при производстве дактилоскопических порошков, предназначенных для детектирования невидимых отпечатков пальцев. В исследовании [2] было показано, что порошки на основе $\text{TiO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$ проявляют адгезию к папиллярным гребням, что обеспечивает достаточно высокий контраст между гребнями и исследуемой поверхностью.

В данной работе методом гидротермального синтеза были получены наночастицы $\text{TiO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$, перспективные для создания люминесцентных материалов, применимых в области биоимиджинга и оптоэлектроники. Содержание Eu^{3+} в наночастицах составило от 2 до 15 мол.%. Структура, морфология и фотолюминесцентные свойства наночастиц были охарактеризованы методами РФА, КРС, ПЭМ и люминесцентной спектроскопии. Было показано, что наночастицы $\text{TiO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$ имеют структуру ядро-оболочка, в них нанокристаллы анатаза окружены слоем аморфного Eu_2O_3 . При высоких концентрациях Eu^{3+} также формировались кристаллы $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и Eu_2TiO_5 . Синтезированные наночастицы обладали люминесценцией в красной области спектра вне зависимости от содержания Eu^{3+} при возбуждении длинами волн в диапазоне 370-550 нм.

[1]. Chaohui Zheng, Choon Peng Teng, Da-Peng Yang, etc. //Materials Science & Engineering C. 2017. 79, P. 15-22.

[2]. K.R. Venkatesha Babu, C.G. Renuka, R.V. Basavaraj, etc. //J. of Rare Earths. 2018. 37(2).

**ФТОРИРОВАННЫЕ БИС(БЕНЗОФУРО)БЕНЗОЛЫ
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ:
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

^{1,2}Заргарова Л.В., ¹Сколяпова А.Д., ²Комаров В.Ю., ¹Мостович Е.А.

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: l.zargarova@g.nsu.ru

Фторированные полиароматические и гетероароматические системы, обладающие высокой подвижностью зарядов, высоким квантовым выходом фотолюминесценции, стабильностью на воздухе, гибкостью и волноводным эффектом являются перспективными материалами для органической оптоэлектроники. Среди множества различных систем большой интерес вызывают производные бензаннелированных фуранов, например, бис(бензофуоро)бензолы (BFBFB) удачно сочетающие многие из вышеперечисленных свойств. Настройку свойств этих органических молекул можно осуществлять путем модификации боковых заместителей, что позволяет изменять растворимость и тонко настраивать супрамолекулярную организацию молекулы в кристаллах.

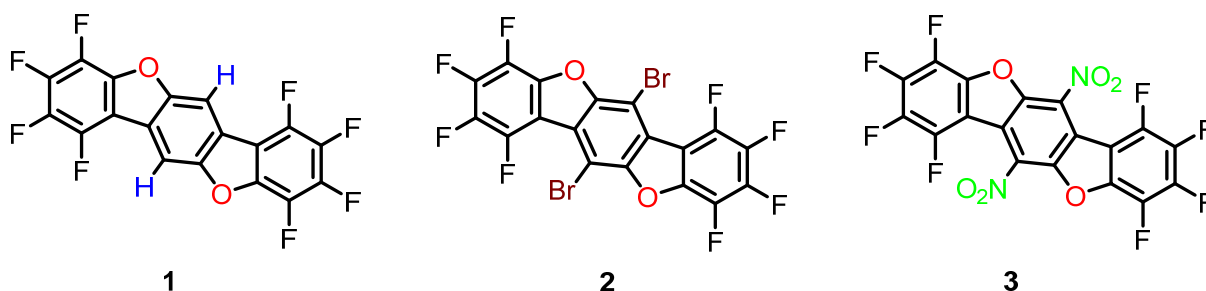


Рис. 1. Структуры исследуемых соединений.

Нами были синтезированы и изучены три производных BFBFB с вариацией заместителей в центральном кольце: водород (1), бром (2) и нитрогруппа (3). Для всех соединений были получены монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Для соединения 1 была обнаружена возможность существования нескольких фаз при кристаллизации в разных условиях (растворный метод с разными растворителями, метод физического парового транспорта).

Детальный кристаллохимический анализ был проведен для кристаллов 1, полученных методом физического парового транспорта. Помимо гибкости и сильного разупорядочения эти кристаллы обладают эффективной фотолюминесценцией с максимумом при 415 нм, высоким квантовым выходом фотолюминесценции > 90%, ультрадолгой фосфоресценцией при 77K $\tau_{\text{Phos}}(77\text{K}) = 0.842$ с и волноводным эффектом. Теоретическая максимальная электронная подвижность согласно приближению Маркуса-Хаша составляет $0,22 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$. Все эти свойства определяют кристаллы 1 перспективными для органической электроники.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект № FSUS-2021-0014.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ СО СТРУКТУРОЙ ВИЛЛЕМИТА

¹Иванова И.В., ^{1,2}Зайцева Н.А., ¹Самигуллина Р.Ф., ¹Красненко Т.И.

¹ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

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

e-mail: iwanova.irina21@yandex.ru

Люминофор зеленого свечения $Zn_2SiO_4:Mn$ – один из лидирующих материалов для дисплеев современных приборов. Выявлено, что зачастую достижению максимальной светоотдачи этого люминофора при твердофазном синтезе препятствует наличие примесных фаз в «финальном продукте». Так, в работе показано, что образующиеся на начальном этапе термической активации исходной смеси ZnO , SiO_2 и Mn_2O_3 промежуточные соединения $ZnMn^{3+}_2O_4$, $Mn^{2+}SiO_3$, Zn_2SiO_4 в которых ионы Mn находятся либо в оптически неактивном состоянии, либо не содержат ионы марганца. Реакционная способность этих фаз существенно увеличивается лишь при достижении высоких температур. Однофазные образцы из области твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ получены в результате тщательной отработки температурно-временного режима твердофазного синтеза.

Ионы Mn^{2+} замещают ионы цинка, располагающихся в кристаллографически неэквивалентных, но близких по конфигурации, позициях структуры виллемита. Энергия высвечивания этих ионов близка, что обуславливает неэлементарность пика люминесценции. Энергия эмиссии центров свечения ионов $Mn^{2+}/Zn(1)$ и $Mn^{2+}/Zn(2)$ рассчитана путем разложения экспериментального пика люминесценции на две гауссианы. На рис. 1 представлена концентрационная зависимость максимумов энергии фотонов центров свечения ионов $Mn^{2+}/Zn(1)$ и $Mn^{2+}/Zn(2)$. Разница энергий эмиссии основного разрешенного перехода ${}^4T_1({}^4G) \rightarrow {}^6A_1({}^6S)$ для каждого состава твердого раствора определяет диапазон цвета свечения. Наибольший вклад в интенсивность люминесценции дает ион Mn^{2+} , занимающий позицию $Zn(1)$. При увеличении концентрации марганца увеличивается разница в энергии высвечивания $Mn(1)$ и $Mn(2)$, что вызывает «красный сдвиг» результирующего максимума люминесценции и обуславливает смещение излучения в область желтого цвета.

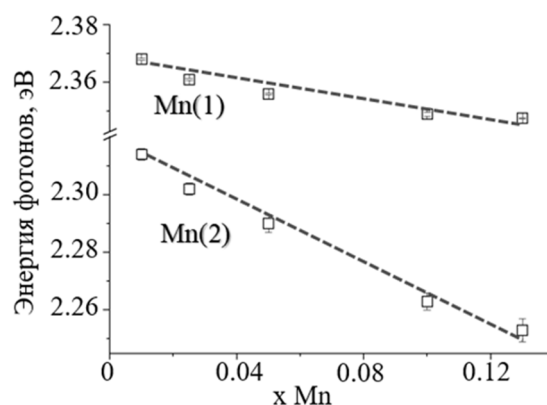


Рис. 1. Концентрационная зависимость максимумов энергии фотонов центров свечения $Mn(1)$ и $Mn(2)$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТ УрО РАН (грант № АААА-А19-119031890026-6).

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ,
УПРОЧНЕННОЙ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉**^{1,2}Квашнин В.И., ^{1,2,3}Дудина Д.В.¹ИГиЛ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090²НГТУ, пр. К. Маркса 20, Новосибирск, 630073³ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630090

e-mail: slava.kvashnin@mail.ru

Композиционные материалы, обладающие высокой удельной прочностью, являются привлекательными материалами для изготовления автомобилей и летательных аппаратов. Малый удельный вес позволяет облегчить массу изготавливаемых деталей и, соответственно, общую массу машины. Это, в свою очередь, позволяет снизить затраты топлива, приводя к его экономии.

Использование алюминия или его сплавов в качестве матрицы в такого рода композициях обеспечивает их высокую удельную прочность, жесткость и в некоторых случаях коррозионную стойкость. В качестве материала упрочняющей фазы в настоящее время используются керамические объекты, квазикристаллические сплавы, высокоэнтропийные сплавы и металлические стекла в виде частиц или коротких волокон [1-4]. Использование частиц металлического стекла позволяет сформировать композиционные материалы с низкой остаточной пористостью и прочными межфазными границами, обеспечивая эффективное упрочнение матричного материала. Однако в процессе изготовления композитов между матричной и упрочняющими фазами может возникать реакция, приводящая к формированию продуктов взаимодействия вокруг упрочняющих частиц. Данные продукты реакции могут оказывать огромное влияние на свойства конечных материалов, поэтому возникает необходимость их исследования, а также изучения процессов взаимодействия, приводящих к их образованию.

В данной работе методом электроискрового спекания формируются композиционные материалы системы Al - металлическое стекло Fe₆₆Cr₁₀Nb₅B₁₉. Путем варьирования режимов спекания достигаются различные степени взаимодействия алюминия и стекла, что приводит к образованию реакционных интерметаллидов Al₃Fe и Al₅Fe₂, присутствующих в материалах в различном количестве. Спеченные композиты исследуются с применением методов электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, дифференциального термического анализа. Для некоторых спеченных материалов были измерены механические характеристики – твердость, предел текучести, предел прочности, деформация при разрушении.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект №С23-25.

[1] E. Ghasali, K. Shirvanimoghaddam, A.H. Pakseresht, M. Alizadeh, T. Ebadzadeh // JALCOM. 2017. Vol. 705. pp. 283-289.

[2] W. Wolf, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta // JMR. 2021. Vol. 36. pp. 281-297.

[3] Liu Y, Chen J, Wang X, Guo T, Liu J // JMRTEC. 2021. Vol. 15. pp. 4117-4129.

[4] H.D. Guan, C.J. Li, P. Gao, K.G. Prashanth, J. Tan, J. Eckert, J. Tao, J.H. Yi // MSA. 2019. Vol. 771. 138630.

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ
НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И КУКУРБИТ[6]УРИЛА:
ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЮ**

Коваленко Е.А.

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

e-mail: e.a.kovalenko@niic.nsc.ru

Комплексы лантаноидов имеют интересные и разнообразные спектральные и магнитные свойства. Различные редкоземельные соединения находят широкое применение, например, в качестве люминесцентных маркеров в биологии и медицине. Комплексы лантаноидов кинетически лабильны, поэтому их выделение из водных растворов в твердую фазу представляет собой достаточно сложную задачу. Эти трудности можно преодолеть, используя макроциклические кавитанды. Одним из перспективных макроциклических кавитандов является кукурбит[6]урил.

С целью создания новых светоизлучающих систем изучены реакции $Ln(NO_3)_3$ – кукурбит[6]урил в HNO_3 . Акванитратокомплексы лантаноидов получены в виде супрамолекулярных координационных полимеров с органическим макроциклическим кавитандом кукурбит[6]урилом. Рентгеноструктурным исследованием установлено, что эти соединения имеют следующий состав: $[\{ Ln(H_2O)_5(NO_3)_2(C_{36}H_{36}N_{24}O_{12}) \} (NO_3)_4 \cdot HNO_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Pr(1), Nd(2), Sm(3), Eu(4), Gd(5), Tb(6)$) и $[Ln(H_2O)_8]_2(NO_3)_3 \cdot C_{36}H_{36}N_{24}O_{12} \cdot 2HNO_3 \cdot mH_2O$ ($Ln = Dy(7), Ho(8), Er(9), Yb(10)$). Показано, что соединения различного строения кристаллизуются в одних и тех же условиях синтеза для лантаноидов начала и конца ряда. Соединения охарактеризованы методами рентгенофазового, термогравиметрического и элементного анализов, ИК-спектроскопией. Также были исследованы магнитные свойства соединения 5. Исследованы люминесцентные свойства соединений 1-10. Было обнаружено, что чистота цвета люминесценции соединения 4 составляет 96%, что очень близко к стандартному источнику красного света. Соединение 4 можно рассматривать как потенциального кандидата на красное излучение для WLED ближнего УФ. Чистота цвета соединения 7 очень близка к нулю и хорошо соответствует требованиям для генерации белого света, а также предполагает их полезность и пригодность для применений WLED. Впервые холодно-белое светодиодное устройство было изготовлено путем объединения супрамолекулярного координационного полимера 7 и УФ-светодиодного чипа (365 нм) при напряжении 3,0 В, а CIE, CCT и CP составляют (0,301, 0,325), 7228 К. и 7% соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-23-00176.

**СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА
ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА**

¹Сидоренко Н.Д., ¹Журенок А.В., ^{1,2}Васильченко Д.Б., ¹Козлова Е.А.
¹ФИЦ ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
²ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: kozlova@catalysis.ru

Тенденция к сокращению легкодоступных запасов высококачественного ископаемого углеродсодержащего сырья определяет острую необходимость освоения доступных альтернативных источников энергии. При этом одним из наиболее перспективных направлений развития энергетики будущего может стать развитие солнечной энергетики. Особо привлекательным в этой области считается процесс фотокаталитического разложения воды с образованием водорода под действием видимого света, поскольку в данном случае осуществляется трансформация солнечной энергии в энергию химических связей [1]. В рамках проделанной работы были опробованы различные подходы к синтезу биметаллических фотокатализаторов Pt/IrOx/g-C₃N₄, позволяющих проводить разложение воды с получением водорода без добавления органических веществ – доноров электронов.

Для получения g-C₃N₄ применяли термическое разложение цианурата меламина, полученного, в свою очередь взаимодействием меламина и циануровой кислоты [2]. Было показано, что наивысшую активность в выделении водорода из ультрачистой воды проявляют биметаллические фотокатализаторы Pt/IrOx/g-C₃N₄, синтезированные последовательным нанесением платины и иридия на g-C₃N₄. Сначала проводили нанесение платины сорбционным методом из раствора соли (Me₄N)₂[Pt₂(OH)₂(NO₃)₈] с обработкой водородом при 400 °С, а затем полученный материал Pt/g-C₃N₄ пропитывали водным раствором тринитротриакиридия ([Ir(H₂O)₃(NO₂)₃]), высушивали в токе воздуха и прокачивали в воздушной атмосфере при температуре 400 °С. Было определено, что в данных фотокатализаторах платина находится в двух состояниях, металлическом и ионном (2+), а иридий – полностью представлен состоянием в степени окисления 3+.

Сравнивая фотокатализаторы 0.5%Pt/0.01-0.5%IrOx/g-C₃N₄ и 0.1%Pt/0.01-0.1%IrOx/g-C₃N₄ можно отметить, что максимальная скорость выделения водорода выше (примерно в 2 раза) у фотокатализаторов с массовой долей платины 0.5 масс.%. Кроме того, можно сделать интересное наблюдение, что при фиксированном содержании платины, 0.5 или 0.1 масс.%, активность растет с уменьшением доли иридия. Для наиболее активного фотокатализатора 0.5% Pt/0.01% Ir/g-C₃N₄ скорость выделения водорода составила 110 мкмоль H₂ г⁻¹ ч⁻¹. Анализ литературных данных показал, что полученные значения скорости находятся среди самых высоких значений, зарегистрированных для процесса получения водорода без использования доноров электронов в присутствии фотокатализаторов на основе g-C₃N₄. С учетом малых содержаний благородных металлов, представленные результаты выглядят очень перспективными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00314).

[1] Козлова Е.А., В.Н. Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86, № 9. С. 870-906.

[2] Vasilchenko D., Zhurenok A., Saraev A., Gerasimov E., Cherepanova S., Tkachev S., Plusnin P., Kozlova E. // Chem. Eng. J. 2022. V.445. 136721:1-14.

КОМПЛЕКСЫ Zn(II), Cd(II) И Pd(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 2-ПИКОЛИНА, СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТЫ (+)-ЛИМОНЕНА И (+)-3-КАРЕНА

¹Кокина Т.Е., ²Агафонцев М.А., ¹Глинская Л.А., ¹Рахманова М.И.,
²Ткачев А.В., ¹Бушуев М.Б.

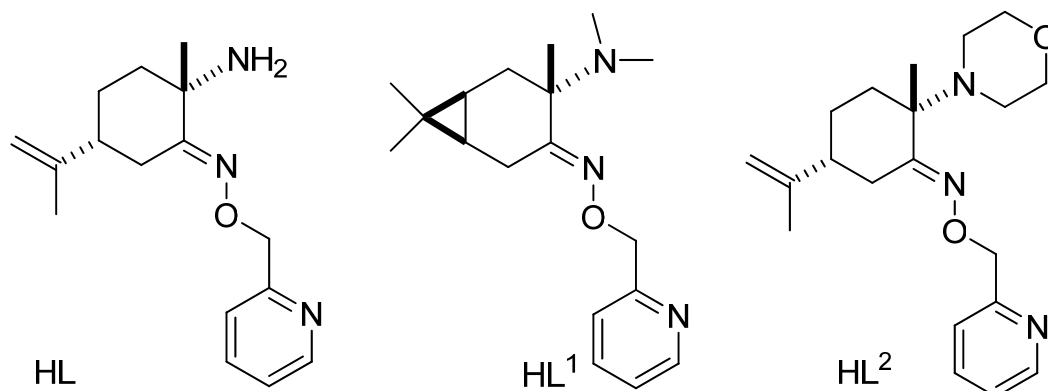
¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НИОХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090

e-mail: kokina@niic.nsc.ru

Координационные соединения металлов с функционализированными природными терпенами интересны как перспективные флуоресцентные материалы. Интерес к этим соединениям обусловлен возможностью регулировки свойств таких материалов через целенаправленный синтез терпеновых лигандов.

Синтезированы комплексы Zn(II), Cd(II) и Pd(II) с производными 2-пиколина HL, HL¹, HL², содержащими различные азотсодержащие заместители (NH₂-, N(CH₃)₂-, морфолиновая группа).



По данным РСА структуры комплексов цинка и кадмия с HL и HL¹ построены из одноядерных молекул [M(HL)Cl₂] (M = Zn, Cd). Ионы M²⁺ координируют молекулы HL и HL¹, которые выступают в роли тридентатно-циклических лигандов. Комплекс [Cd(HL²)Cl₂] обладает подобным строением, а состав комплекса цинка – Zn₂(HL²)Cl₄ – свидетельствует о двухъядерном строении. Наличие объемного морфолинового цикла и меньший ионный радиус Zn²⁺ препятствует замыканию хелатного цикла, лиганд, вероятно, проявляет мостиковую функцию. Исследована степень искажения координационного полиэдра N₃Cl₂ в зависимости от азотистого заместителя и ионного радиуса металла. При взаимодействии PdCl₂ с производными лимонена выделены ионный комплекс [Pd(HL)Cl]Cl и одноядерный комплекс Pd(HL²)₂Cl₂. В структурах этих соединений HL является тридентатно-циклическим лигандом (координационный полиэдр N₃Cl), а HL² – монодентатным (N₂Cl₂). Изучены фотофизические свойства производных терпенов и комплексных соединений с ними. Свободные лиганды продемонстрировали двухполосную эмиссию, зависящую от длины волны возбуждающего света. Комплексы цинка(II) и кадмия(II) проявили лиганд-центрированную люминесценцию. Времена жизни возбужденных состояний находятся в наносекундном и микросекундном диапазоне. Исследована зависимость люминесцентных свойств от строения органических соединений и от иона металла. Соединение Pd(HL²)₂Cl₂ обладает необычной для комплексов палладия яркой желто-зеленой твердотельной флуоресценцией при T = 300 К. Для [Pd(HL)Cl]Cl зарегистрирован спектр люминесценции при T = 77 К.

**СИНТЕЗ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАССИВОВ УНТ
НА АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГЕ**¹Кондранова А.М., ²Городецкий Д.В., ²Окотруб А.В.¹НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090²ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: a.kondranova@gmail.com

На сегодняшний день наибольший интерес вызывает синтез вертикально ориентированных УНТ на металлических подложках. Они обладают лучшей тепло и токопроводностью, по сравнению с подложками из кремния и кварца, они более гибкие и тем самым дают широкую область использования. Кроме того, рост УНТ на металлической фольге снижает сопротивление электрическому или тепловому переносу на границе раздела УНТ и подложки. Такие материалы имеют возможность высокотехнологических применений от суперконденсаторов до автоэлектронных эмиттеров.

В нашей работе массивы ориентированных УНТ были получены в проточном CVD-реакторе, при термическом разложении реакционной смеси ферроцена и толуола на поверхности алюминиевой фольги разной толщиной 10 мкм и 60 мкм. В результате, получили вертикально ориентированные массивы УНТ, выращенные на алюминиевой фольге, высота массива достигала около 100 мкм. Исследование полученных массивов проводили с помощью методов электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). Была оценена дефектность полученных УНТ и проведен сравнительный структурный анализ. При синтезе на алюминиевых подложках условия синтеза при температуре 800°C, с объемом реакционной смеси 5 мл, скорость потока подачи реакционной смеси 7 мл/час – массив достигает высоту около 50 мкм на тонком алюминии и около 100 мкм на толстом алюминии. Это почти в 5 раз меньше, чем массивы УНТ, выращенные CVD методом на кремниевой подложке. К тому же, в данных условиях синтеза массивы УНТ на кремниевой подложке не растут вовсе. В спектрах наблюдаются D и G пики в районе около 1345-1355 см⁻¹ и 1580-1590 см⁻¹, соответственно. Так же проявляется пик 2D на 2700 см⁻¹. А наличие интенсивного максимума 2D (относительно D и G) подтверждает хорошую графитизацию слоев в УНТ. Так же в низкочастотной области наблюдается RBM мода (радиальная дышащая мода), что говорит о наличии малослойных нанотрубок.

Кондранова А.М. благодарит за финансовую поддержку исследований со стороны программы Приоритет-2030".

**ОКСОМЕТАЛЛАТЫ ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ
ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ**

Коренев С.В., Лагунова В.И., Филатов Е.Ю.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: korenev@niic.nsc.ru

Непрерывное развитие науки и усовершенствование техники приводит к постоянной потребности в создании новых материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами, превосходящими по своим характеристикам предшественников. Большое внимание на данный момент уделяется направлению науки, занимающемуся разработкой методов получения функциональных наноразмерных би- и полиметаллических материалов с заданными свойствами. Присутствие второго металла может приводить к возникновению синергетического эффекта, который проявляется в резком изменении (улучшении) свойств би- и полиметаллических систем по сравнению с монометаллическими аналогами. Такие материалы нашли широкое применение во множестве областей науки, техники и медицины благодаря разнообразию физико-химических свойств, таких как каталитическая активность, электропроводность, магнитные свойства, противораковая активность и т.д. В связи с этим на данный момент актуальной является задача, направленная на установление взаимосвязи между параметрами и условиями эксперимента по получению наноразмерных би- и полиметаллических материалов и характеристиками конечного продукта, а также разработка метода, позволяющего синтезировать наноразмерные системы с точно заданными характеристиками. Нами была проведена работа по синтезу комплексных солей $[M(\text{NH}_3)_4]A$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}; A = \text{CrO}_4, \text{Cr}_2\text{O}_7$) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)(\text{Cr}_2\text{O}_7)]\text{NO}_3$ [1]. Показано, что наноразмерные композиты Pt-Cr₂O₃ и Pd-Cr₂O₃, полученные путем термолитического разложения солей-предшественников в атмосфере воздуха при 500 °С и выдерживании при этой температуре в течение часа, проявляют большую каталитическую активность в процессах полного (TOX) и селективного (PROX) окисления СО по сравнению с монометаллическими порошками Pt и Pd. В ходе дальнейшего исследования были синтезированы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что соединения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$ являются изоструктурными, благодаря чему была получена серия твердых растворов на основе комплексных солей $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{WO}_4)_x(\text{MoO}_4)_{(1-x)})$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{WO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{(1-x)}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{MoO}_4)_x(\text{CrO}_4)_{(1-x)}$. Было подробно исследовано термическое поведение синтезированных комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{MoO}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{WO}_4$, а также твердых растворов на их основе, в окислительной атмосфере с целью подбора оптимальных условий для получения наноразмерных каталитически активных металл-оксидных частиц. Установлено, что оптимальными условиями для получения биметаллических металл-оксидных катализаторов является нагрев до 500 °С в атмосфере кислорода с выдерживанием в течение одного часа. Показано, что наибольшей активностью в реакции полного окисления угарного газа (СО TOX) среди систем Pt-Cr/Mo/W обладает катализатор Pt-Cr₂O₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00672)
<https://rscf.ru/project/22-23-00672/>.

[1] Filatov, E., Lagunova, V., Potemkin, D., Kuratieva, N., Zadesenets, A., Plyusnin, P., Gubanov, A., Korenev, S. Tetraammineplatinum(II) and Tetraamminepalladium(II) Chromates as Precursors of Metal Oxide Catalysts. // Chem. - A Eur. J. – 2020. – V. 26. – N. 19. – P. 4341–4349.

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ
ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ СООТНОШЕНИЯ $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$**

Коробатова Н.М., Королева О.Н.
Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН,
Россия, т. Ильменский заповедник, г. Миасс, 456317
e-mail: n.korobatova@yandex.ru

Исследование стекол многокомпонентных систем является актуальной задачей для решения ряда вопросов материаловедения, в том числе синтеза пористых стекол с заданными характеристиками. Борогерманосиликатные стекла интересны наличием в системе трех катионов стеклообразователей. В некоторых аспектах структура щелочных германатных и боратных стекол должна быть аналогична щелочно-силикатным стеклам. Координационное число атомов германия может изменяться от четырех до шести, а атомов бора от трех до четырех, тогда как для атомов кремния такие группировки не характерны [1, 2]. При этом наличие высококоординированных атомов германия и бора будет оказывать влияния на структуру исходных стекол, и, как следствие, на свойства материалов из них синтезируемых.

Целью данной работы было определить влияние замещения SiO_2 на GeO_2 на структуру многокомпонентных стекол. Были синтезированы стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ с различным соотношением оксидов кремния и германия. Составы выбраны в области метастабильной ликвации боросиликатной системы, для возможности использования полученных данных при синтезе пористых материалов. Полученные стекла были исследованы методом колебательной спектроскопии.

На основе спектров комбинационного рассеяния были сделаны выводы о структуре стекол. Определено наличие в стеклах высококоординированных атомов германия, а также атомов ^{31}B и ^{41}B , в зависимости от состава. Исходя из полученных данных, можно сделать выводы, что постепенное замещение кремния на германий приводит к образованию шестикоординированных атомов германия, что уплотняет сетку стекла. При этом наблюдается уменьшение количества немостиковых атомов кислорода, связанных как с бором, так и с кремнием. Однако при полном замещении SiO_2 на GeO_2 наблюдается обратная зависимость, количество атомов ^{61}Ge снижается, а количество немостиковых атомов кислорода несколько возрастает. Очевидно, что это связано с различием характеристик ионов Si^{4+} и Ge^{4+} . Так, нами ранее было отмечено, что при постоянной сумме содержаний кремния и германия, степень полимеризации силикатной сетки в щелочногерманосиликатных стеклах возрастает с увеличением доли оксида германия в системе [3].

Работа выполнена в рамках бюджетной темы № 122040800014-4 (ГЗ № 075-00880-22 ПР).

- [1] I.N. Chakraborty, R.A.S. Condrate, A Raman scattering study of the temperature dependence of boroxol ring clusters in $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ and $\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1984. P. 113 – 118.
[2] Y. Yiannopoulos, C. Varsamis, E. Kamitsos, Medium range order in glass and the 'germanate anomaly' effect, *Chemical Physics Letters*. 2002. V. 359. P. 246.
[3] N.M. Korobatova, O.N. Koroleva, Structural variations of germanosilicate glasses with change in modifier cation type or Ge/Si ratio // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2020. V. 237. P. 118361.

СОДОПИРОВАНИЕ Mg-, Zn-ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Королева М.С., Краснов А.Г., Пийр И.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000
e-mail: marikoroledas@gmail.com

Mg- и Zn-замещенные ниобаты висмута со структурой пироклора привлекают к себе внимание как высокочастотные диэлектрические материалы, используемые в различных электронных приборах. Для улучшения диэлектрических характеристик соединений используется содопирование катионами различных элементов. Ранее нами были получены Li-, Na-, Al-, Ga-, In-содопированные Mg-замещенные ниобаты висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.4}\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$, исследованы их структура, оптические и диэлектрические свойства [1-2].

В настоящей работе методом Печини синтезированы Li-, Na-, Al-, Ga-, In-содопированные Zn-замещенные ниобаты висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$. Температура последнего прокаливания варьировалась от 1000 до 1150°C в зависимости от состава. Методом рентгенофазового анализа установлено формирование фазы пироклора во всех образцах (пространственная группа $Fd-3m$). Небольшое содержание примесей обнаружено в составах с Al, Ga, In в Mg-содержащих системах, и в составах с Li, Na и Al в Zn-содержащих системах. Полнопрофильным анализом рентгенограмм по методу Ритвельда установлено преимущественное распределение Li^+ и Na^+ в позициях висмута. Однако, по данным энергодисперсионного микроанализа в случае Zn-содержащих составов фаза пироклора формируется в составах более дефицитных по висмуту (0.7 ат.% Bi в A позициях). Катионы Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} в Mg-содержащих составах распределяются в равных количествах по A и B позициям, а в Zn-содержащих – имеют преимущественное распределение по позициям B. По оптическим спектрам отражения (спектрофотометр UV-Vis 2600i, интегрирующая сфера ISR-2600) были рассчитаны величины энергии запрещенной зоны E_g . Полученные образцы являются широкозонными полупроводниками, величины E_g варьируются в области 3.1-3.3 эВ.

Электрические свойства были исследованы с помощью импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса E7-28) на воздухе (25-10⁶ Гц, 25-750°C). Показано, что увеличение поляризуемости висмутовой подрешетки в Li- и Na-содопированных составах приводит к увеличению диэлектрической константы (ϵ') при одинаковой величине тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta = 0.002-0.003$ при 1 МГц и 25°C). В случае составов с Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} диэлектрическая константа в этом ряду уменьшается для Mg- и Zn-содержащих систем от ≈ 120 до ≈ 70 (25°C, 1 МГц). Таким образом, несмотря на близость диэлектрических свойств исходных матриц $\text{Bi}_{1.5}\text{M}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$ (M – Mg, Zn), условия формирования фаз пироклора при содопировании различаются.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ 122040100040-0), с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

[1] Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A. et al. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 145. P. 111520.

[2] Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 858. P. 157742.

НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПЛЕНОК $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{H})$

Ермакова Е.Н., Чагин М.Н., Суляева В.С., Кожевников А.К., Косинова М.Л.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: marina@niic.nsc.ru

Пленки карбонитрида кремния $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{H})$, благодаря низкой плотности, термической и химической устойчивости, а также специфическим механическим, оптическим и электрическим характеристикам, представляют большой интерес для научных исследований и практических приложений [1]. Изменение условий синтеза делает возможным широкое варьирование состава и структуры материала, что позволяет регулировать его функциональные характеристики. Этим объясняется непроходящая актуальность разработки новых процессов получения слоев $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{H})$ и исследования зависимости физико-химических свойств и функциональных характеристик от состава пленок.

Синтез пленок $\alpha\text{-SiC}_x\text{N}_y(\text{H})$ с широким интервалом изменения значений x и y проводился на подложках Si(100), Ge(111) и плавленного кварца с использованием как химического (PECVD, ICPCVD) так и физического (реактивное магнетронное осаждение) методов. В первом случае, в процессах CVD в качестве исходных веществ использовали летучие кремнийорганические соединения. Во втором случае, пленки выращены с использованием магнетронного распыления мишени SiC, и для варьирования состава пленок изменяли скорость потока азота. Проведена физико-химическая характеристика и исследование свойств синтезированных слоев с привлечением методов энергодисперсионной, ИК-, КРС-, РФЭ-спектроскопии, РФА, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, эллипсометрии, спектрофотометрии, наноиндентирования.

Исследовано влияние условий проведения процессов, таких как метод осаждения, тип кремнийорганического соединения и дополнительного газа, доля прекурсора в исходной газовой смеси, температура подложки, мощность плазмы – для процессов химического осаждения; скорость потока азота, мощность плазмы – для магнетронного распыления, на скорость роста пленок, их элементный состав и типы присутствующих химических связей. Определены зависимости оптических (показатель преломления, коэффициент пропускания, ширина запрещенной зоны) и механических (твердость, модуль Юнга, адгезия к подложке) характеристик от параметров синтеза и химического строения пленок. Особое внимание уделено изучению поверхностных свойств слоев $\text{SiC}_x\text{N}_y(\text{H})$ (морфология поверхности, шероховатость, краевой угол смачивания, свободная энергия поверхности). Исследования *in situ* состава газовой фазы проводились с привлечением оптической эмиссионной спектроскопии.

Определены условия формирования стабильных, твердых, оптически прозрачных, гидрофильных покрытий карбонитрида кремния, а также даны рекомендации касательно потенциальных областей их применения.

Работа по синтезу и физико-химической характеристике выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-79-00026). Оптические характеристики пленок изучены в рамках госзадания ИНХ СО РАН (проект 121031700314-5). Авторы выражают благодарность А.А. Сараяеву (ИК СО РАН), М.Н. Хомякову (ИЛФ СО РАН) и сотрудникам ЦКП ИНХ СО РАН за помощь в характеристике образцов.

[1] Ermakova E.; Kosinova M. Organosilicon compounds as single-source precursors for SiCN films production. J. Organometallic Chem. 2022, 958, 122183.

**ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ: СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ**^{1,2}Костюков А.И., ^{1,2}Нашивочников А.А., ³Рахманова М.И.¹НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090²ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090³ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: ant.kostyukov@mail.ru

В настоящее время методы лазерного синтеза активно развиваются для получения широкого класса наноматериалов. Это связано с заложенными в методе широкими возможностями по приготовлению наночастиц с хорошо контролируруемыми свойствами. Лазерными методами можно получать металлические, полупроводниковые и диэлектрические материалы различного состава и назначения. Доклад посвящен особенностям лазерного приготовления простых и многокомпонентных оксидных наноматериалов, свойствам полученных соединений и рассмотрению областей их применения с упором на каталитические и люминесцентные приложения. Применяемая оригинальная установка позволяет получать наночастицы оксидов Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 , SiO_2 , MgO и CeO_2 и многокомпонентных соединений на их основе с различными физико-химическими характеристиками за счет контролируемого варьирования условий при синтезе. До настоящих исследований применение лазерных методов в газовой фазе ограничивалось приготовлением только оксидных носителей катализаторов или металлических частиц. Мы впервые применили наш метод для синтеза широко востребованного алюмохромового катализатора [1]. Основная идея заключалась в синтезе наноразмерного катализатора, обладающего высокими каталитическими характеристиками и, в то же время, имеющего низкое содержание токсичных соединений шестивалентного хрома. При использовании стандартных химических методов образуется разнообразие зарядовых состояний $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, что, во-первых, затрудняет их изучение, а во-вторых, делает такие катализаторы экологически вредными. С помощью лазерного метода и оптимизации параметров при получении катализаторов нам удалось решить эту проблему. Совокупный анализ данной системы позволил установить, что за высокие каталитические характеристики преимущественно ответственны высокодисперсные кластеры Cr_2O_3 , образующиеся при лазерном синтезе.

Помимо каталитических свойств, активно изучены оптические характеристики полученных материалов, допированных редкоземельными ионами, для применения в люминесцентных приложениях. В частности, впервые получен наноразмерный Eu-содержащий люминофор на основе моноклинной фазы Y_2O_3 с рекордным квантовым выходом люминесценции более 60% при внутрицентровом возбуждении [2]. Показаны основные пути увеличения квантового выхода наноразмерных люминофоров. На основании этого показана возможность использования нанопорошков $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в качестве эффективных красных люминофоров с высоким квантовым выходом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00106.)

[1] Kostyukov A.I., Baronskiy M.G., Larina T.V. и др. //Materials Characterization. 2020. Т. 169, №110664. С. 1–14.

[2] Kostyukov A.I., Panchenko V.N., Nashivochnikov A.A. и др. //Ceramics International. 2023. В печати. С. 1–9.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА MoS₂/rGO В НИА

Коцун А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: kotsun@niic.nsc.ru

На сегодняшний день, щелочные металл ионные аккумуляторы являются эффективными накопителями энергии для портативных электронных устройств. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной заменой литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) из-за низкой стоимости натрия. Ионный радиус Na⁺ (1.02 Å) довольно большой, что может приводить к сильному увеличению объема материала при электрохимической интеркаляции. Графит, используемый в коммерческих ЛИА, характеризуется небольшим расстоянием между слоями 0.35 нм, кроме того, он имеет невысокую энергию связи с натрием. Поэтому актуальной задачей для НИА, работающих при больших плотностях тока и демонстрирующих высокие удельные емкости, является поиск высокоэффективного и стабильно работающего анодного материала.

Благодаря своей слоистой структуре, большому межслоевому расстоянию (0.65 нм), и высокой теоретической емкости (669 мАч/г) дисульфид молибдена является перспективным анодным материалом для НИА. Разнообразие простых методов синтеза позволяет создавать материалы с большим количеством дефектов, которые благоприятно влияют на электрохимические характеристики. Однако электроды из объемного MoS₂ страдают от плохой стабильности при циклировании. Для нивелирования этого недостатка используют два подхода: синтез наноструктурированного MoS₂ и/или синтез гибридов с углеродом. В данной работе мы используем одновременно оба подхода. Синтез наноструктурированного гибрида MoS₂/rGO проводили из аэрогеля тиомолибдата аммония и оксида графита в режиме быстрого нагрева в атмосфере Ar с соотношением компонентов 2:1 и 3:1. Структура и состав композитов MoS₂/rGO были охарактеризованы методами КРС, РФА, РФЭС и CHNS анализа. Из образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические полуячейки, с металлическим натрием в качестве противоэлектрода. Определена удельная емкость образцов, спектры электрохимического импеданса и проанализированы циклические вольтамперные кривые.

Использование в качестве анодного материала в НИА наноструктурированного MoS₂/rGO демонстрирует высокие значения емкости 405, 340, 300 и 250 мАч/г при плотности тока 0.1, 0.5, 1 и 2 А/г, соответственно. Композиты MoS₂/rGO, синтезированные при 600°C, имели удельную емкость 130, 72 и 48 мАч/г при высокой плотности тока 10, 20 и 50 А/г. Наилучшую стабильность работы при длительном циклировании показал образец 2MoS₂/rGO-600, который сохранял удельную емкость 198 мАч/г при плотности тока 5 А/г в течении 1000 циклов. При изучении кинетики после долговременного циклирования было установлено, что окислительно-восстановительные процессы вносят основной вклад во все электрохимические реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-73-00048).

**МОСVD Li-СОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК:
ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПЛЕНОК ОТ ТИПА ЛИГАНДА В ПРЕКУРСОРЕ**

Крисюк В.В., Уркасым кызы С., Корольков И.В., Сыроквашин М.М.,
Максимовский Е.А., Бонегардт Д.В., Тургамбаева А.Е.
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: kvv@niic.nsc.ru

Интенсивные исследования в области твердотельных тонкопленочных литиевых аккумуляторов (TFLIBs) обусловили чрезвычайно высокий спрос на летучие комплексы лития (прекурсоры) для получения пленок газофазными химическими методами: ALD (атомно-химическое осаждение слоев) и CVD (химическое осаждение из паровой фазы). Кроме того, летучие комплексы лития перспективны для получения толстых эпитаксиальных пленок LiNbO_3 для электрооптических и пьезоэлектрических устройств.

В работе сравниваются и обобщаются данные о термических свойствах ряда β -дикетонатов лития, определяющих применимость комплексов лития с органическими лигандами в качестве CVD прекурсоров. Исследованные комплексы можно рассматривать как производные известного CVD прекурсора - дивалоилметаната лития $\text{Li}(\text{tmhd})$, полученные при последовательной замене концевых заместителей, а также при замене донорного атома кислорода на иминогруппу. Эти комплексы исследованы в качестве CVD прекурсоров впервые.

Устойчивость прекурсоров при испарении исследована с использованием ТГ-анализа, сублимационного теста и масс-спектрометрии. Устойчивость веществ при хранении и при манипуляциях на воздухе изучена как с помощью порошковой рентгеновской дифракции (XRD), так и с помощью проверки данных по растворимости.

Масс-спектрометрическим методом установлено, что исследованные β -дикетонаты лития, за исключением пивалоилтрифторацетоната лития $\text{Li}(\text{pta})$, переходят в газовую фазу в виде тетраядерных молекул. Дальнейшее нагревание газовой фазы приводит к образованию биядерных частиц, которые и распадаются с образованием твердой фазы.

Полученные соединения исследованы как CVD прекурсоры в кварцевом реакторе с горячими стенками при пониженном давлении. Кислород и аргон использовались в качестве газа-реагента и газа-носителя, соответственно. Пленки, полученные при 500 и 600 °C на различных подложках, охарактеризованы методами РФА, РФЭС, СЭМ. Данные масс-спектрометрии о составе газовой фазы и пленок, были использованы для понимания механизма химического осаждения. Для нефторированных дикетонатов лития было выявлено, что образование карбоната лития в присутствии кислорода происходит за счет окисления литий-углеводородного поверхностного интермедиата. Кетоиминатный прекурсор показал повышенную скорость роста, лучшую летучесть и растворимость по сравнению с $\text{Li}(\text{dpm})$, в связи с чем предложен в качестве перспективной альтернативы для получения литий-содержащих оксидных пленок.

Образование пленок фторида лития, ожидаемое при использовании фторсодержащих прекурсоров, наблюдалось только в случае $\text{Li}(\text{pta})$. Пленки металлического лития могут быть получены в присутствии кислорода с использованием прекурсора, содержащего трифторметил и метокси- группу в β -дикетонатном лиганде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-01034, <https://rscf.ru/en/project/22-23-01034>).

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zr_xTi_{1-x}S_2$ ¹Кузнецова А.Ю., ^{1,2}Суслов Е. А., ¹Титов А.Н.¹ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137²УрГАУ, ул. Карла Либкнехта, 42, Екатеринбург, 620075

e-mail: kau@imp.uran.ru

Замещении титана в решетке матрице TiX_2 на другие 3d-элементы приводит к изменению энергии связи состояний в зоне проводимости титана. Понижение энергии связи и увеличение коэффициента диффузии можно добиться путем интеркаляции твердых растворов замещения. За счет перехода интеркаланта (Li) в октаэдрические позиции через тетраэдрические позиции можно улучшить кинетические свойства батареи. Для получения информации о термодинамических параметрах различных систем можно использовать метод ЭДС. Для соединений $M_yMe_{1-y}X_2$, обладающих широкими областями растворимости замещенного компонента, метод является незаменимым при исследовании фазовых диаграмм, диффузионной подвижности и пр.

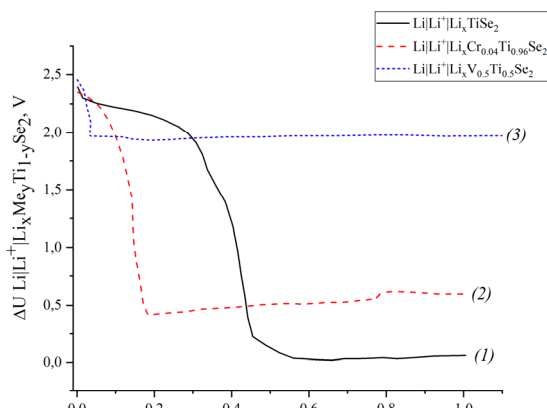


Рис. 1. Разрядные кривые электрохимических ячеек (1) $Li|Li^+|Li_xTiSe_2$,
(2) $Li|Li^+|Li_xCr_{0.04}Ti_{0.96}Se_2$,
(3) $Li|Li^+|Li_xV_{0.5}Ti_{0.5}Se_2$.

Исследование систем твердых растворов $M_yTi_{1-y}Se_2$ ($M = Cr, V$) было проведено в работе [1] с помощью метода ЭДС. По системе $Cr_yTi_{1-y}Se_2$ авторами был сделан вывод, что акцепторное легирование путем замещения титана хромом не привело к желаемому результату, так как столь малая степень замещения не оказала существенного влияния на образование блокирующей фазы (рис. 1). При увеличении концентрации хрома, увеличивается концентрация сверхстехиометрического титана в межслоевом пространстве, что приводит к блокирующему эффекту за счет уменьшения растворимости лития в системе.

Кривые титрования для системы $V_yTi_{1-y}Se_2$ (рис. 1) показывают, что происхо-

дит уменьшение предела растворимости лития, обусловленного донорным влиянием ванадия. При составе $V_{0.5}TiSe_2$ наблюдается наиболее эффективное подавление блокирующего эффекта, созданное частью незанятых позиций в Ван-дер-Ваальсовой щели, по которым обеспечивается быстрая диффузия лития даже в равновесии с металлическим литием. Реакция интеркаляции имеет окислительно-восстановительный характер, следовательно, повышение уровня Ферми за счет донорного допирования означает увеличение химического потенциала лития в решетке $V_yTi_{1-y}Se_2$.

В данной работе будет рассмотрено изovalентное замещение титана на цирконий. Для изучения электрохимических свойств была выбрана система $Zr_yTi_{1-y}S_2$ ($0 < y < 0.4$). При таком замещении не генерируются электроны, но может быть влияние на электронную структуру соединений. Этот вопрос обсуждается с точки зрения эволюции электронной структуры при замещении титана на цирконий.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Спин», № 122021000036-3).

[1] Brezhestovskii M. S. et al. //Physics of the Solid State. 2015. Т. 57. С. 2078–2086.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ АЛМАЗНЫЕ КОМПОЗИТЫ ТИПА АЛМАЗ-НАНОЧАСТИЦЫ

¹Кузнецов С.В., ¹Седов В.С., ¹Мартьянов А.К., ¹Ермакова Ю.А., ¹Пройдакова В.Ю.,
¹Тяжелов И.А., ¹Воронов В.В., ¹Александров А.А., ¹Батыгов С.Х., ¹Дробышева А.Р.,
²Болдырев К.Н., ³Вакалов Д.С., ³Тарала В.А.

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д.38, Москва, 119991

²Институт спектроскопии Российской академии наук,
ул. Физическая, д.5, г. Москва, г. Троицк, 108840

³Северо-Кавказский Федеральный университет,
ул. Пушкина, д.1, г. Ставрополь, 355017

e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Развитие исследований биомолекул и кристаллической структуры требует использования высокоярких источников рентгеновского излучения. Для их эффективной работы необходимы визуализаторы и детекторы, обладающие высокой теплопроводностью, твердостью и стабильными характеристиками при интенсивном, длительном воздействии ионизирующим излучением. Одним из наиболее часто используемых материалов является алмаз с азот-вакансионными (N-V) центрами люминесценции. Возможно использование и других материалов, например, LiF, но они являются одноразовыми. Используемые алмазы с N-V центрами преимущественно выращивают методом HPHT, который является ресурсозатратным, длительным и не позволяет получать материалы большой площади. Альтернативным материалом являются пленки алмазов, выращиваемые более дешевым методом (chemical vapor deposition) CVD, позволяющие получать образцы большой площади толщиной до 1 мм. Развитием данного подхода является синтез композитных алмазных пленок, состоящих из алмазной матрицы и вросших наночастиц. Они сочетают в себе преимущества алмаза и люминесцентных наночастиц [1].

В работе представлены результаты по получению люминесцентных алмазных композитов типа алмаз-наночастицы (β -NaGdF₄:Eu, SrF₂:Eu, SrF₂:Eu:Ba, Y₃Al₅O₁₂:Ce и Gd₃Al₅O₁₂:Ce:Sc). Определены составы, демонстрирующие наибольшие интенсивности рентгенолюминесценции. Алмазные композиты были получены в 3 стадии. На первой стадии проводилось выращивание пленки поликристаллического алмаза на кремниевой подложке методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). На второй стадии проводилось нанесение порошка люминофора на поверхность алмазной пленки. На третьей стадии проводился процесс зарастивания нанесенных наночастиц алмазом с полной инкапсуляцией наночастиц внутри алмазной пленки.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией определены размеры синтезированных частиц. Методом энергодисперсионного анализа сколов пленок подтверждено вхождение наночастиц внутрь алмазной пленки. Методом фотолюминесцентного картирования подтверждено равномерное распределение наночастиц по подложке после их зарастивания алмазом. Разработанные алмазные композиты демонстрируют эффективную рентгенолюминесценцию.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/project/22-13-00401/>.

[1] Vadim Sedov, Sergei Kuznetsov, Artem Martyanov & Victor Ralchenko // Functional Diamond, 2022. 2:1, p.53-63, DOI: 10.1080/26941112.2022.2071112.

**НОВЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$
СО СБАЛАНСИРОВАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ
В СРЕДНЕМ ИК ДИАПАЗОНЕ**

^{1,2}Курусь А.Ф., ^{1,2}Лобанов С.И., ^{1,2}Елисеев А.П., ^{1,2}Коржнева К.Е., ^{1,2}Исаенко Л.И.,
^{2,3}Громилов С.А., ⁴Пугачев А.М., ^{1,2}Веденяпин В.Н., ²Хамоян А.Г.
¹ИГМ СО РАН, Ак. Коптюга 3, Новосибирск, 630090
²НГУ, Пирогова 1, Новосибирск, 630090
³ИНХ СО РАН, Ак. Лаврентьева 3, Новосибирск, 630090
⁴ИАиЭ СО РАН, Ак. Коптюга 1, Новосибирск, 630090
e-mail: kurusaf@igm.nsc.ru

В настоящее время нелинейные оптические кристаллы (НЛО) являются неотъемлемой частью широко перестраиваемых лазерных систем и спектрометров работающих на их основе. Особый интерес для спектроскопических исследований представляют области ближнего (0.7-1.4 мкм) и среднего (3-8 мкм) ИК диапазона, где многие газы обладают сильными и характерными линиями поглощения.

Среди большого разнообразия различных НЛО соединений, работающих в ИК диапазоне широко представлены кристаллы халькогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для кристаллов этой группы характерно: широкой диапазон прозрачности и высокая нелинейность. Однако, низкая оптическая стойкость, в сравнении с оксидными кристаллами, не позволяет их использовать в высоко энергетических лазерных системах. Тем не менее, существуют исключения, такие как кристаллы группы LiMX_2 ($M = \text{Ga}, \text{In}$, $X = \text{S}, \text{Se}$), которым свойственно высокая оптическая стойкость, но при этом они обладают достаточно скромными значениями нелинейности.

В настоящей работе получен и исследован кристалл $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$. Этот кристалл не только увеличивает очень низкое двулучепреломление свойственное для AgInSe_2 с ~ 0.017 до ~ 0.047 , но также улучшает довольно небольшой эффект НЛО в LiInSe_2 с 11.8 пм/В до ~ 26 пм/В, сохраняя при этом оптическую стойкость почти на том же уровне. На основе крупноразмерных монокристаллов $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ оптического качества измерены спектроскопические свойства и определены основные параметры, важные для НЛО. Полученные результаты показывают, что $\text{Li}_{0.81}\text{Ag}_{0.19}\text{InSe}_2$ является перспективным кристаллом НЛО среднего ИК-диапазона со сбалансированными свойствами.

Рост кристаллов и исследование физических свойств выполнены при поддержке Российского научного фонда, Россия (№19-12-00085-П). Спектроскопические данные получены в Институте геологии и минералогии СО РАН, Министерство образования и науки, Россия.

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Лавренова Л.Г.

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

e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Спин-кроссовер (СКО) в координационных соединениях 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 происходит под влиянием внешних воздействий: температуры, давления, облучения светом определенной длины волны и других факторов [1-4]. Комплексы, проявляющие спин-кроссовер, обладают свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S = 0$) и высокоспиновом ($S = 2$) с достаточно продолжительным временем жизни. Вследствие этого такие соединения могут служить материалами для устройств молекулярной электроники, в частности, для создания дисплеев и систем памяти. Полиазотсодержащие гетероциклические лиганды перспективны для синтеза комплексов железа(II), обладающих СКО. В ряде данных комплексов спин-кроссовер сопровождается термохромизмом, что значительно расширяет сферу их практического применения. Такие соединения могут применяться в качестве термоиндикаторов, термохромных меток, температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии и т.д.

В докладе будут обобщены работы новосибирской группы в области синтеза и исследования комплексов железа(II) с различными классами полиазотистых гетероциклов: с производными 1,2,4-триазола (L^1), трис(пиразол-1-ил)метана (L^2) и 2,6-бис(1*H*-имидазол-2-ил)пиридина (L^3). Состав полученных соединений $[Fe(L^i)_n]A_m \cdot pH_2O$ ($i = 1-3$; $n = 2, 3$; $m = 1, 2$; $p = 0-2$). В качестве внешних сферных был использован большой ряд одно- и двухзарядных анионов, в частности, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , $C_2N_3^-$, ReO_4^- , SiF_6^{2-} , $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ и др. Комплексы изучены методами статической магнитной восприимчивости, электронной (спектры диффузного отражения, СДО), мессбауэровской, ИК- и EXAFS-спектроскопии, РФА, РСА. Изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ в интервале температур 80-500 К показало, что полученные соединения проявляют высокотемпературный спин-кроссовер $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. Во всех классах соединений наблюдается существенная зависимость температуры СКО (T_c) от состава комплекса: природы лиганда, аниона, присутствия и числа молекул кристаллизационной воды и других факторов. В большинстве комплексов СКО сопровождается термохромизмом (переход цвета розовый (пурпурный) \leftrightarrow белый). В докладе будут рассмотрены характер и особенности спин-кроссовера в комплексах железа(II) с различными производными полиазотистых гетероциклов.

Работа поддержана министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8.

- [1]. Halcrow M.A. (Ed.) Spin-crossover Materials Properties and Application. U.K.: J. Wiley&Sons: Hoboken, NJ, USA, 2013; 568 p.
- [2]. Shakirova O.G., Lavrenova L.G. // Crystals. 2020. V. 10. P. 843.
- [3]. Ivanova A.D., Korotaev E.V., Komarov V.Yu., Sukhikh T.S., Trubina S.V., Sheludyakova L.A., Petrov S.A., Tikhonov A.Ya., Lavrenova L.G. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 532. P. 120746.
- [4]. Lavrenova L.G., Shakirova O.G., Korotaev E.V., Trubina S.V., Tikhonov A.Ya., Os'kina I.A., Petrov S.A., Zhizhin K.Y., Kuznetsov N.T. // Molecules. 2022. V. 27. N. 16. P. 5093.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД

Левченко Л.М.

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

e-mail: luda@niic.nsc.ru

Вопросы извлечения жидких токсичных и радиоактивных отходов и их иммобилизация с целью последующего безопасного хранения или захоронения весьма актуальны в связи с их опасностью для экосистем. Современные технологии обезвреживания радиоактивных отходов предполагают использование процессов концентрирования для уменьшения объемов технологических растворов и сбросных вод, что чаще всего достигается применением сорбционных методов.

Целью настоящей работы являлась разработка нанокompозитных мезопористых углерод-углеродных и углерод-фторуглеродных сорбентов для извлечения ионов щелочных и щелочноземельных металлов - Na^+ , Cs^+ , Rb^+ , Ca^{2+} и Sr^{2+} из жидких сред.

Синтез углерод-углеродных нанокompозитных сорбентов (НУМС-О, НУМС-О- Sb) включал проведение стадии окисления углеродного материала (Техносorb ТУ 3841538-94) [1], затем процесса модификации сурьмяной кислотой [2].

В работе оптимизированы методы получения углерод-углеродных и углерод-фторуглеродных (ФС-ОН, ФУКМ-ОН) сорбентов, модифицированных гидролизованными соединениями Sb(V) . Показано, что наилучшей матрицей для последующей модификации является гидролизованный углерод-фторуглеродный нанокompозит (ФУКМ-ОН).

Установлено, что механизм сорбции Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Rb^{2+} , Cs^{2+} обусловлен взаимодействием кислородсодержащих групп на углеродной поверхности с сурьмяной кислотой с образованием в процессе сорбции нерастворимых полимерных комплексов с щелочными и щелочноземельными металлами, что обеспечивает высокую сорбционную способность полученных сорбентов.

На основании данных ИК-, КР-спектроскопии и дифракционных исследований показано, что сурьмяная кислота фиксируется на поверхности мезо- и микропор НУМС-О, ФУКМ-ОН и ФС-ОН путем взаимодействия функциональных поверхностных групп sp^3 -C-ОН, sp^2 -COO⁻ со связями Sb-O (Sb-ОН), причем интенсивность этого взаимодействия зависит, в основном, от температуры и времени. Предложена концепция механизма фиксации оксидов сурьмы на углеродсодержащих матрицах, основанная на модели образования нанослоев (до 2 нм) оксидов Sb(V) , связанных с матрицей мостиковыми связями C-O-Sb.

Показано, что сорбция Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , Rb^+ и Sr^{2+} из водных растворов на гидролизованной фторуглеродной и окисленной углеродной поверхности ФУКМ-ОН, ФС-ОН, НУМС-О, модифицированных сурьмяной кислотой, протекает по хемосорбционному механизму. Наилучшими сорбционными свойствами по Cs^+ , Rb^+ и Sr^{2+} обладают сорбенты на основе матриц ФУКМ-ОН, что может быть использовано при создании новых типов сорбентов для извлечения ^{90}Sr и ^{137}Cs из жидких радиоактивных отходов.

[1] Левченко Л.М., Митькин В.Н., Оглезнева И.М., Шавинский Б.М. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 6. № 12. С. 709-723.

[2] Шемякина И.В., Левченко Л.М., Мухин В.В., Юрлова Е.Э. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 7. № 13. С. 111-118.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ CaIr_4V_4

Лозанов В.В., Никифоров Я.А., Голосов М.А., Уткин А.В., Бакланова Н.И.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
e-mail: lozanov.25@yandex.ru

Тугоплавкие системы, содержащие CaV_6 , иридий и дибориды переходных металлов, представляют большой интерес в качестве материалов и покрытий, устойчивые к окислению в условиях воздействия интенсивных тепловых нагрузок в воздушной среде. Присутствие CaV_6 в качестве одного из компонентов высокотемпературной системы позволит увеличить диссипацию поступающей тепловой энергии за счёт механизма термоэлектронной эмиссии, т.к. образующийся за счёт окисления CaO обладает малой работой выхода электронов ($\phi = 1,5 - 2,5$ эВ). Недавние работы показали, что металлический иридий способен взаимодействовать с CaV_6 , образуя ряд тройных фаз. Одним из основных продуктов взаимодействия гексаборида кальция с металлическим иридием является новое тройное соединение состава CaIr_4V_4 , изоструктурное LaIr_4V_4 и его аналогам [1, 2]. Целью настоящей работы стало исследование особенностей формирования соединения CaIr_4V_4 в ходе реакции иридия с CaV_6 при температурах до 1900°C включительно. Дополнительно была поставлена цель определить коэффициенты термического расширения и микротвёрдость CaIr_4V_4 .

Для решения поставленной цели использовались смеси порошков металлического иридия и CaV_6 в мольном соотношении 1:1, 1:3 и 1:6. Смеси были прогреты в графитовых тиглях при температурах $700 - 1600^\circ\text{C}$ в вакууме (10^{-5} торр), а также в среде аргона при температурах $1600 - 1900^\circ\text{C}$ с шагом в 100°C . Образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра D8 Advance (Bruker, USA) с целью получения данных о качественном и количественном фазовом составе, а также о параметрах элементарных ячеек фаз продуктов. Исследование коэффициентов термического расширения проводилось методом рентгенофазового анализа *in situ* с использованием высокотемпературной камеры НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) в диапазоне температур $25 - 700^\circ\text{C}$. Также были приготовлены поперечные сечения частиц продукта с целью изучения микроструктуры, элементного состава, а также микротвёрдости полученных фаз. Микротвёрдость измеряли на твердомере DuraScan 50 (EMCO-TEST, Австрия) при нагрузке 0,245N.

В результате исследований было показано, что в интервале температур от 700 до 1600°C в вакууме состав продуктов меняется. Начиная с 1300°C и выше основными продуктами являются CaIr_4V_4 , $\text{IrV}_{1.1}$ и $\text{IrV}_{1.35}$ в различном соотношении. Высокотемпературная термическая обработка в аргоне при 1600°C и выше приводит к значительному изменению фазового состава продуктов реакции. Установлено влияние материала тигля на ход реакции взаимодействия иридия с CaV_6 . Определены микротвёрдость (~ 15 ГПа) и термическое расширение CaIr_4V_4 ($\alpha_a = 5.16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 10.76 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), а также проведено сравнение значений с параметрами других боридов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-79-00019).

[1] Лозанов В.В., Гаврилова Т.А., Бакланова Н.И. //ЖНХ. 2023. Т. 68, № 6. doi: 10.31857/S0044457X22602152.

[2] Лозанов В.В., Бакланова Н.И. // Труды КНЦ РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4, С. 15–20.

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА,
ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
В СИСТЕМЕ $\text{V}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$**

^{1,2}Ломакин М.С., ^{1,3}Проскурина О.В.

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

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

³СПбГТИ(ТУ), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, 190013

e-mail: lomakinmakariy@gmail.com

В последние десятилетия сложные оксидные фазы переменного состава со структурой пирохлора являются объектами активных исследований в науке о материалах. Кристаллическая структуры фазы пирохлора состоит из двух взаимопроникающих подрешеток - $\text{A}_2\text{O}'$ и B_2O_6 , и обладает большой изоморфной ёмкостью, что позволяет в заметных пределах менять качественный и количественный состав фазы и, как следствие, свойства материалов на её основе [1]. В настоящее время наиболее активно исследуются тройные пирохлоры, содержащие d -элементы, а основным способом синтеза этих соединений является твердофазный метод. Несмотря на определённые преимущества гидротермального метода, среди которых основными являются возможность получать нанокристаллические материалы и синтезировать неустойчивые при высоких температурах соединения, при синтезе порошков пирохлоров этот метод используется лишь в единичных работах [1-3]. При получении оксидных материалов методами мягкой химии, в частности, гидротермальным методом, интересной представляется задача исследования поведения синтезированных объектов в широком температурном диапазоне и установление верхнего температурного предела устойчивости этих соединений. Целью представляемой работы являлось исследование температурной устойчивости фазы со структурой пирохлора, формирующейся в гидротермальных условиях в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--(H}_2\text{O)}$.

Объектами исследования являлись порошкообразные материалы на основе сложной оксидной фазы со структурой пирохлора, полученные методом гидротермального синтеза с использованием микроволнового нагрева [3]. Термическое поведение материалов исследовалось методом синхронного термического анализа, а также методом рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального микроанализа порошков, полученных с использованием приёма "отжиг (до различных температур)-закалка (до комнатной температуры)". Сопоставление результатов этих методов физико-химического анализа позволило установить температуру трансформации аморфной фазы в фазу со структурой пирохлора ($\sim 500\text{--}550^\circ\text{C}$), температуру разложения этой фазы ($\sim 700^\circ\text{C}$), состав фаз, образующихся в результате разложения, и температуру начала плавления.

Авторы выражают глубокую признательность В.В. Гусарову за ценные замечания и советы при обсуждении результатов исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-63-47016).

[1] Lomakin M.S., Proskurina O.V., Sergeev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. 161598. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.161598.

[2] Lomakin M.S., Proskurina O.V., Gusarov V.V. // Nanosyst.: Phys. Chem. Math., 2020, 11 (2), P. 246–251. DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-2-246-251.

[3] Ломакин М.С., Проскурина О.В., Левин А.А. и др. // ЖНХ. 2022. Т. 67, № 6. С. 750-760. DOI: 10.31857/S0044457X22060149.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ГЕРМАНАТАХ $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$

Меленцова А.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: amelentsova@gmail.com

Целью данной работы являлось исследование возможности использования соединений $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ в качестве оптических компонентов бесконтактных термометров и преобразователей длины волны 808 нм коммерческого лазера в излучении ИК диапазона, а также изучение процессов переноса энергии с участием иона Tm^{3+} .

В ходе работы изучены соединения $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.0-0.2$). Образцы имели орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ ($Z = 4$). Получены спектры диффузного отражения в диапазоне $\lambda = 200-2000$ нм (рис. 1а). С использованием функции Кубелки-Мунка проведен расчет экспериментальной ширины запрещенной зоны германатов ($E_g \sim 5.7$ эВ). Люминесцентные свойства образцов в ИК диапазоне изучены при возбуждении излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 808$ нм (рис. 1б). Широкие полосы в области 1300–1500 нм и 1600–2200 нм обусловлены ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$, ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ переходами в Tm^{3+} . Наибольшей интенсивностью эмиссии обладал образец с $x = 0.15$, при дальнейшем увеличении x происходило концентрационное тушение, из расчета постоянной мультипольного взаимодействия ($\theta = 4.86$) определен его механизм. Изучены кривые затухания люминесценции (рис. 1в). На основе полученных данных, рассчитано время жизни (τ) возбужденных состояний ${}^3\text{H}_4$ и ${}^3\text{F}_4$, для оптимального образца $\tau = 0.014$ и 1.56 мс, соответственно. Исходя из результатов анализа спектров эмиссии и значений времен жизни предложен механизм возникновения люминесценции в системе $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ являющейся следствием комбинационной кросс-релаксации. Изучены температурные зависимости интегральной интенсивности и величины $\text{FIR} = I_{1825 \text{ нм}}/I_{1900 \text{ нм}}$. Максимальные значения абсолютной и относительной чувствительностей достигались при комнатной температуре и составили $S_a = 0.14 \% \times \text{K}^{-1}$, $S_r = 0.17 \% \times \text{K}^{-1}$.

Полученные значения S_a , S_r и определенная величина энергетического зазора между штатковскими компонентами (215 см^{-1}) указывают на перспективность использования полученных соединений в качестве оптических компонент для низкотемпературных бесконтактных термометров. Интенсивная люминесценция в ИК-диапазоне свидетельствует о возможности применения исследуемых германатов в качестве преобразователей излучения 808 нм. В качестве фундаментальных результатов исследования предложена схема электронных переходов в $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$.

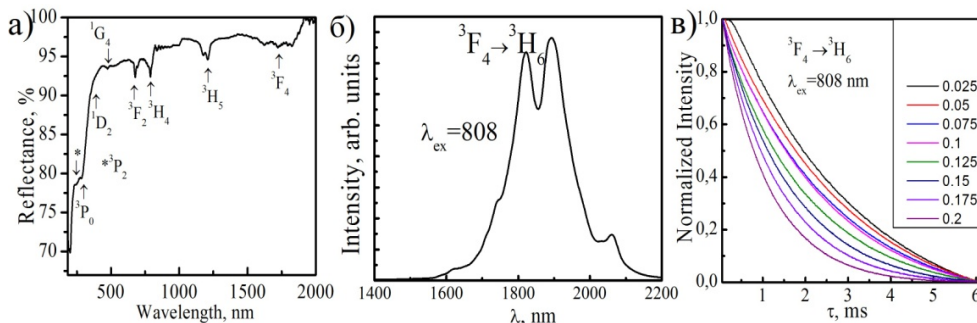


Рис. 1. а) Спектр диффузного отражения $\text{NaY}_{0.975}\text{Tm}_{0.025}\text{GeO}_4$, б) Спектр люминесценции $\text{NaY}_{0.85}\text{Tm}_{0.15}\text{GeO}_4$, в) Кривые затухания люминесценции $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.025-0.2$)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00121-П).

ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Cu-SiC

¹Насырбаев А.Р., ^{1,2}Никитин Д.С., ^{1,2}Шаненков И.И.

¹НИ ТПУ, просп. Ленина, 30, Томск, 634050

²ТюмГУ, ул. ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003

e-mail: arn1@tpu.ru

Стремительное развитие высокотехнологических отраслей промышленности требует компонентов с высокими тепло- и физико-механическими свойствами. Сплавы на основе меди широко применяются в производстве компонентов электронных корпусов и контактов, тепловых преобразователей [1]. Главным недостатком меди является ее низкая прочность и твердость. Одним из способов повышения механических характеристик медных изделий является использование керамических наночастиц в качестве армирующей фракции. Среди композитов с медной матрицей выделяются Cu-SiC композиты которые сочетают в себе высокие пластичность и ударную вязкость меди с высокой прочностью и твердостью карбида кремния [2]. Наиболее распространенными технологиями получения объемных композитных изделий являются методы порошковой металлургии, такие как горячее прессования и искровое плазменное спекание. Их основными недостатками являются неравномерное распределение и агломерация армирующих частиц в металлической матрице во время механического перемешивания, сегрегация вторичных фаз в металлической матрице.

В настоящей работе дисперсные композитные материалы Cu-SiC были получены методом прямого плазмодинамического синтеза с использованием сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с медными электродами. Питание к КМПУ подводилось от емкостного накопителя энергии ($C = 7,2$ мФ, $U = 3$ кВ). Была произведена серия экспериментов с различным соотношением карбида кремния ($m_{SiC} = 0,125, 0,250, 0,375, 0,500$ г) и меди, нарабатываемой в ходе электроэрозии с медных электродов. Эксперименты осуществлялись при нормальных температуре и давлении в камере-реакторе, заполненной аргоном. Полученные дисперсные композиты исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK α -излучение); и сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе Hitachi TM 3000.

Результатом работы является проведение плазмодинамического синтеза дисперсных композитных материалов Cu-SiC в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы. Анализ XDR данных показал, что во всей серии экспериментов композитный материал преимущественно состоит из меди и карбида кремния. Наибольшее содержание армирующей фазы карбида кремния в продукте синтеза получено в экспериментах при $m_{SiC} = 0,500$ г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-10245, <https://rscf.ru/project/21-73-10245/>).

[1] Dyachkova L., Feldshtein E. E. On the properties of composites based on sintered bronze with alumina additives //Composites Part B: Engineering. – 2013. – Т. 45. – №. 1. – С. 239-247.

[2] Zhou Y., Hu M. Mechanical behaviors of nanocrystalline Cu/SiC composites: An atomistic investigation //Computational Materials Science. – 2017. – Т. 129. – С. 129-136.

ВЛИЯНИЕ ТИПА КАТИОНА-МОДИФИКАТОРА НА СТРУКТУРУ И ПЛОТНОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Неволина Л.А., Штенберг М.В., Королева О.Н.

ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Ильменский заповедник, г. Миасс, 456317

e-mail: nevolina@mineralogy.ru

Стекла боросиликатного состава, благодаря своим физико-химическим свойствам, широко применяются в таких областях, как химическая промышленность, оптические технологии, а также атомная энергетика. Специфические свойства стекол неразрывно связаны с особенностями их строения [1]. В рамках исследования влияния структурных особенностей на физические свойства боросиликатных стекол в зависимости от типа катиона-модификатора, были синтезированы образцы стекол линейки составов $xM_2O \cdot (50-x)B_2O_3 \cdot 50SiO_2$, где $M = Li, Na, K, Rb, Cs$. Синтезированные образцы изучены методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью спектрометра Horiba iNR 320 Raman с He-Ne лазером (633 нм, 20 мВт). Для всех синтезированных стекол гравиметрическим методом была определена массовая плотность и рассчитаны молярный объем и атомная плотность.

Результаты исследования КР спектров показали, что для стекол с различными щелочными катионами прослеживаются общие тенденции преобразования структурных единиц в зависимости от состава. При увеличении радиуса катиона от Li к Cs, в структуре боросиликатного стекла растет количество немостиковых атомов кислорода среди кремниевокислородных тетраэдров. Происходит преобразование боратных структурных группировок с уменьшением числа боратных тетраэдров.

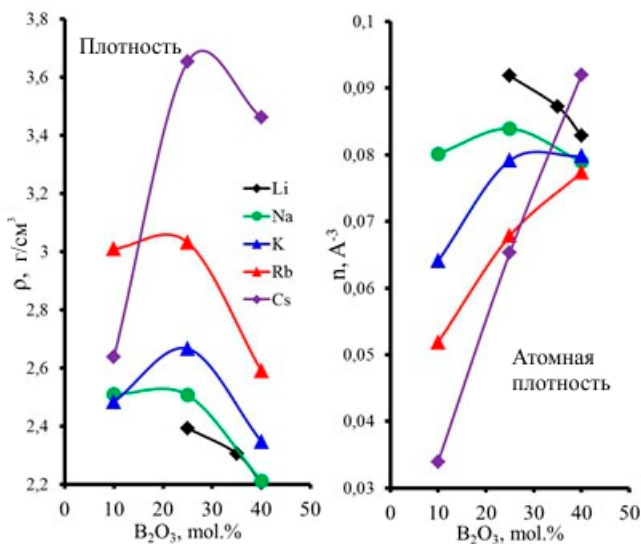


Рис. 1. Плотность боросиликатных стекол в системе $xM_2O \cdot (50-x)B_2O_3 \cdot 50SiO_2$.

Зависимость плотности боросиликатных стекол с различными катионами-модификаторами от их содержания показана на рис. 1. При уменьшении содержания щелочного оксида в составе стекла, изменение атомной плотности в значительной степени зависит от размера катиона модификатора, что обусловлено особенностями строения. При сопоставлении данных о структуре стекла из спектров КР и результатов расчета атомной плотности, выявлена корреляция между концентрацией боратных тетраэдров и плотностью исследуемых боросиликатных стекол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках бюджетной темы № 122040800014-4 (ГЗ № 075-00880-22ПР).

[1] Roderick J.M., Holland D., Howes A.P., Scales C.R. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V.293-295. P. 746-751.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

Низовский А.И., Шмаков А.Н., Куликов А.В., Супрун Е.А., Бухтияров В.И.
ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
e-mail: niz@catalysis.ru

В рамках развития «безуглеродной энергетики» перспективным направлением является водородная энергетика, а вовлечение в нее небольших энергопотребителей ставит задачу получения водорода на месте использования в количестве, требуемом для удовлетворения локальных потребностей. В этом случае в качестве источника электрической энергии идеально подходят водородные топливные ячейки небольшой мощности, и, следовательно, возникает задача создания пары: водородный картридж - топливный элемент. В качестве источника водорода для картриджа могут быть использованы реакции металлов с водой, среди которых в соотношении «стоимость-эффективность» безусловным лидером является алюминий. В то же время известно, что алюминий интенсивно взаимодействует с водой либо в сильнощелочной среде, либо при высоких температурах и давлении. Для повышения реакционной способности алюминия в реакции с водой при нейтральном pH его предварительно активируют, используя, как правило, многокомпонентные алюминиевые сплавы или применяя механохимическую обработку сплава для уменьшения размеров частиц.

Принципиальным отличием развиваемого авторами метода приготовления активированного материала для получения водорода из воды является обработка массивных алюминиевых конструкционных сплавов Ga-In эвтектикой без дополнительного механохимического воздействия. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеновской дифракции в жестком диапазоне с использованием синхротронного излучения, дифференциальной сканирующей калориметрии было исследовано взаимодействие Ga-In эвтектики с алюминиевыми сплавами.

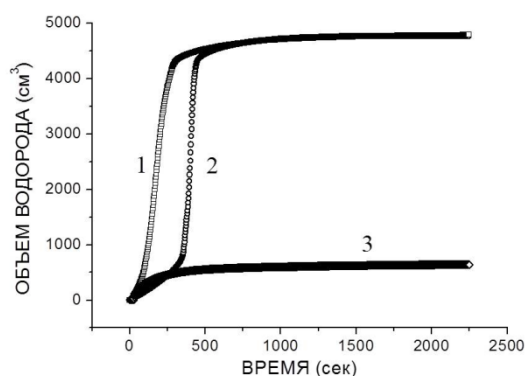


Рис. 1. Кривые выделения водорода:
1 – сплав 16Т обработанный Ga-In эвтектикой;
2 – сплав А0 обработанный Ga-In эвтектикой;
3 – сплав Д16Т, обработанный чистым Ga

Было установлено, что эффективность взаимодействия Ga-In эвтектики с алюминиевыми сплавами зависит от их морфологии. Высокая реакционная способность получаемых в процессе активирующей обработки сплавов связана с формированием наноструктурированного материала, в котором компоненты Ga-In эвтектики равномерно распределены по границам зерен всей массы материала, причем, в жидком состоянии.

Обработка чистым галлием не формирует высокоактивное состояние алюминия, так как галлий диффундирует в зерно сплава и образует с алюминием твердый раствор, который неактивен.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проекты АААА-А21-12101139 0009-1, АААА-А21-12101149 0008-3).

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ
НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНДИАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИХ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ**

Павлов Д.И.

ИНХ СО РАН, г. Новосибирск, пр-кт. Лаврентьева 3, 630090

e-mail: pavlov@niic.nsc.ru

Известно, что в результате хозяйственной деятельности человека экологии зачастую наносится серьезный урон. Несмотря на то, что технологические процессы постоянно совершенствуются, избежать проникновения различных загрязняющих веществ в окружающую среду невозможно. Учитывая все разнообразие используемых в различных областях промышленности соединений и их элементного состава, важной задачей является разработка селективных, чувствительных и доступных методов обнаружения опасных для человека веществ и ионов. В последнее десятилетие для решения этой задачи активно применяются металл-органические каркасы (МОК).

Металл-органические каркасы – это кристаллические полимерные соединения, в которых ионы металлов или металлические кластеры связаны с помощью политопных органических лигандов. Уникальная особенность этого класса соединений – это возможность тонко варьировать, «настраивать» их свойства путем модификации органических лигандов или выбора металла.

В данной работе для построения МОК используются высоколюминесцентные органические лиганды – 4-карбоксифенил замещенные производные бензохалькоганадиазолов. Используя эти лиганды, мы получили МОК с выдающимися фотофизическими свойствами на основе катионов циркония, кадмия и цинка. Для суспензий в воде или органических растворителях, приготовленных из этих соединений, в некоторых случаях удалось обнаружить зависимость фотофизических свойств (интенсивности люминесценции, положения максимума эмиссии) от присутствия в среде либо органических молекул (например, госсипола) и/или ионов металлов (галлия, хрома, железа, алюминия). По зависимости интенсивности люминесценции от концентрации аналита мы рассчитали пределы обнаружения, которые в случае галлия и госсипола оказались рекордными или близкими к рекордным значениям.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №23-43-00017).

О ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ СКОРЛУПЫ ПТИЧЬИХ ЯИЦ И МАТЕРИАЛОВ НА ЕЁ ОСНОВЕ

^{1,2}Панфилов П.Е., ¹Коровин Р.Д., ^{1,2}Меженев М.Е., ¹Кабанова А.В.,
³Мещерягина С.Г., ^{1,2}Зайцев Д.В.

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург;

²Уральский государственный горный университет, Екатеринбург;

³Институт экологии растений и животных УрО РАН, Екатеринбург

e-mail: peter.panfilov@urfu.ru

Разработка ресторативных материалов представляется важнейшей задачей биомедицинского материаловедения. Биосовместимость и технологичность являются главными параметрами, определяющими перспективы материала для замены утраченных тканей организма человека. Перспективным ресторативным материалом, отвечающим этим требованиям, является скорлупа птичьих яиц, которая представляет собой биоминерал, на 95% состоящий из карбоната кальция и 5% биоорганических соединений. В докладе рассмотрено деформационное поведение образцов, вырезанных из скорлупы птичьих яиц и приготовленных из измельченной куриной скорлупы методом компактирования.

Образцы из скорлупы яиц (курица и некоторые виды птиц региона Урала) вырезали при помощи дисковой алмазной пилы вдоль главной оси яйца шириной 2 мм и длиной 10-15 мм, толщина образцов зависела от толщины скорлупы и менялась от 0,5 мм до 1,5 мм. На часть образцов из куриной скорлупы нанесли различные полимерные пломбные материалы. Из порошка куриной скорлупы прессовали образцы в форме цилиндров диаметром 10 мм и соотношением диаметра к высоте 1:2; 1:1; 3:1 либо без связующего, либо с полимерным клеем БФ6 в качестве связующего. Образцы, вырезанные из скорлупы яиц, деформировали по схемам 3-х точечного изгиба и среза на воздухе и в воде. Компактированные образцы испытывали на воздухе по схемам одноосного сжатия и диаметрального сжатия. До и после испытаний боковые поверхности образцов документировали при помощи световых микроскопов. Изломы образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе. Также был изучен рост трещин в образцах из скорлупы при изгибе непосредственно на оптическом микроскопе.

Показано, что при минимальном уровне растягивающих нагрузок (одноосное сжатие и срез) модельные материалы на микроскопическом масштабе демонстрируют вязкоупругое деформационное поведение, как на воздухе, так и в воде. В случае приложения к образцу растягивающих нагрузок, все материалы вели себя хрупко на макроскопическом масштабе. При этом трещины, по росту которых можно получить информацию о деформационном поведении материала на микроскопическом масштабе, показывали вязкоупругое поведение. Так при изгибе трещины в скорлупе можно было подрастить, увеличивая стрелу прогиба. На основании полученных результатов сделано заключение: (1) характер деформационного поведения биоминерала (скорлупы птичьих яиц) на макроскопическом уровне определяется долей растягивающих напряжений в схеме нагружения и меняется от хрупкого при изгибе и диаметральной сжатии до вязкоупругого при одноосном сжатии и срезе; (2) на микроскопическом масштабе, поведение всех модельных материалов аттестовано как вязкоупругое при всех схемах нагружения; (3) влияние водной среды не приводит к качественным изменениям в деформационном поведении модельных материалов, независимо от их генезиса.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 23-29-00253).

**СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СОДОПИРОВАННЫХ РУТЕНИЕМ МАГНИЙ-
И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НИОБАТОВ ВИСМУТА
СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА**

Пийр И.В., Королева М.С., Краснов А.Г.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000
e-mail: ipiir@mail.ru

Замещенные ниобаты висмута со структурой типа пироклора характеризуются широким спектром свойств и потенциальных электрохимических приложений (материалов для твердых электролитов, электрохимических датчиков, электродных материалов). Гетеровалентное допирование и содопирование позволяет существенно изменять электронную структуру, дефектность катионных и анионных подрешеток оксидных пироклоров и, соответственно, функциональные свойства соединений (электронную и ионную составляющие проводимости, диэлектрические характеристики, магнитные свойства). В работе представлены результаты синтеза и исследования содопированных рутением магний-, медьсодержащих ниобатов висмута. Соединения получены в результате термообработки шихты, полученной по методу Печини. Методом структурного анализа, квантовохимическим расчетом установлено распределение замещающих атомов меди, магния, рутения по катионным позициям структуры пироклора ($A_2B_2O_6O'$). Полученные в ходе квантовомеханических (DFT) расчетов и экспериментально определенные по оптическим спектрам значения ширины запрещенной зоны согласуются.

Электрические свойства магний-, медьсодержащего ниобата висмута определяются реализацией смешанной проводимости с доминированием электронной составляющей [1]. В присутствии рутения наблюдается значительное увеличение проводимости, симбатно зависящее от количества содопанта. При содержании рутения 2.5 ат. % проводимость, измеренная четырехэлектродным методом, достигла $0.126 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 700°C .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-01058), с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

[1] Koroleva M.S., Krasnov A.G., Osinkin D.A. et al. // *Ceramics Int.* 2023. V. 49. P. 7806-7813.

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ОКСИДНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ (YNDEUSMHO)Ba₂Cu₃O_Y

Пряничников С.В., Ведмидь Л.Б., Титова С.Г.
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург 620016
e-mail: stepian@yandex.ru

Однофазные высокоэнтропийные (с замещением по крайней мере пятью элементами по одной позиции) ВТСП-оксиды Y_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Ba₂Cu₃O_Y (R-123) получены стандартным твердофазным методом [1-2]. Содержание кислорода изменяли при отжиге в кислороде и на воздухе с контролем изменения массы. Выполнен рентгеноструктурный анализ (в том числе и при понижении температуры), магнитные измерения.

С ростом содержания кислорода (y) почти линейно растет температура перехода в сверхпроводящее состояние до 84 К при y = 7, что немного меньше, чем для обычных YBa₂Cu₃O_y. При этом степень орторомбичности меняется слабо.

Рассчитанная степень расщепления слоя Ba-O c*(ZBa-ZO4) практически не зависит от содержания кислорода, что свидетельствует об отсутствии заметного переноса заряда из слоя зарядового резервуара CuO в сверхпроводящие плоскости CuO₂. При этом сверхпроводящие слои становятся более «плоскими» (разность между z-координатами меди Cu1 и соответствующих кислорода O2 и O3 уменьшается) – см. Рис. 1.

Ниже 200 К в образце с y = 1 апикальное расстояние c*(Cu1-O4) уменьшается (Рис. 2), при этом уменьшается степень расщепления слоя BaO. В образцах y = 6.5 и 6.8 такого не наблюдается. В целом такое поведение (уменьшение апикального расстояния с уменьшением температуры) наблюдается и в обычных YBa₂Cu₃O_y, но там оно начинается примерно с 240 К.

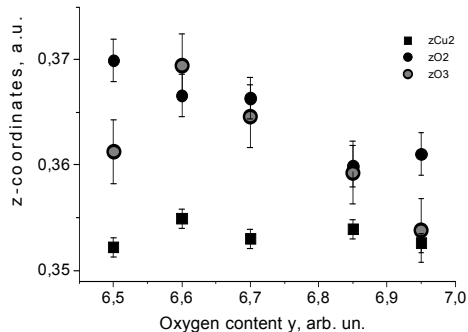


Рис. 1. Зависимость координат меди и кислорода в сверхпроводящем слое от y

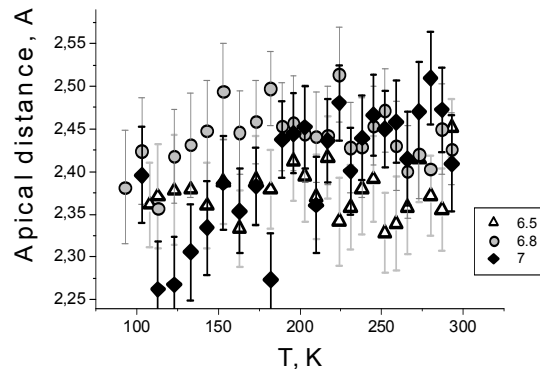


Рис. 2. Температурные зависимости апикального расстояния для различных y

По-видимому, большое количество дефектов при формировании высокоэнтропийного состояния препятствует эффективному межслоевому переносу заряда и, как следствие, уменьшает и температуру перехода в сверхпроводящее состояние и орторомбичность.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН, тема № 122013106200-2.

- [1] Y.Shukunami, A.Yamashita, Y. Goto et al. //Physica C: Superconductivity, Volume 572, 15 May 2020, 1353623.
[2] S. Pryanichnikov, L Vedmid', S. Titova // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism volume 36, pages871–875 (2023) doi.org/10.1007/s10948-023-06538-z.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ДИФТОРИДА ЕВРОПИЯ

Разумкова И.А., Азарапин Н.О., Комбарова В.М., Лутовинин К.В.
ТюмГУ, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003
e-mail: razumkova@list.ru

Нестехиометрические фториды редкоземельных элементов (РЗЭ) LnF_{2+x} обладают достаточно высокой униполярной анионной проводимостью и могут быть рекомендованы для использования в различных электрохимических устройствах. Магнитоактивные кристаллы на основе Eu^{2+} ионы являются перспективными средами для создания ИФ мощных лазеров среднего ИК-диапазона благодаря уникальному сочетанию их спектральных и магнитооптических свойств [1].

В данной работе рассмотрены способы получения EuF_2 , который относится к структурному типу флюорита (тип CaF_2 , пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$).

Одним из распространенных методов синтеза EuF_2 является прямой синтез из составляющих элементов [2], однако он требует особого оборудования и навыков при работе с фтороводородом. Также известен способ получения фторидов лантанидов LnF_2 из LnF_3 в восстановительной среде (литий, графит, водород, элементарный кремний или соответствующий лантанид металла) при высоких температурах и давлениях.

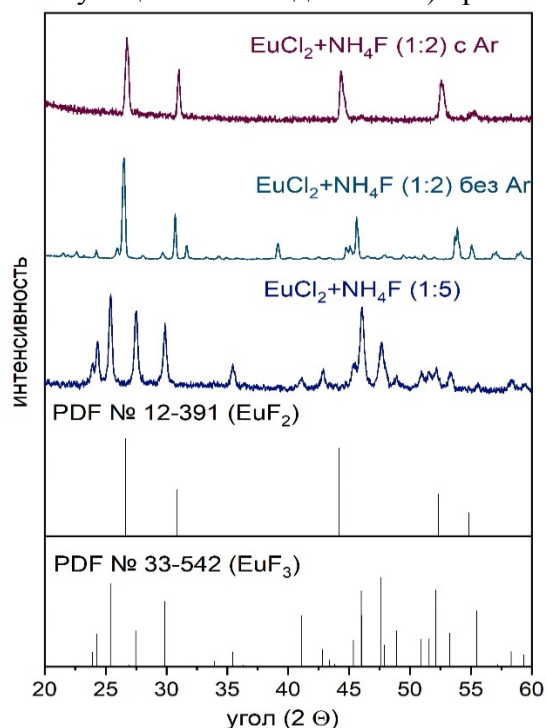


Рис. 1. Результаты РФА полученных образцов.

В данной работе рассмотрен способ получения дифторида европия из водного раствора $EuCl_2$ при фторировании водным раствором NH_4F взятом в стехиометрическом количестве (рис. 1). Дихлорид европия был получен из предварительно синтезированного моносульфида европия по отработанной методике [3] и растворен в 10% соляной кислоте. После завершения выделения сероводорода, через реакционную смесь пропускался аргон и по каплям при постоянном перемешивании добавлялся фторид аммония. Осадок отделялся от маточного раствора методом декантации и промывался несколько раз дистиллированной водой для удаления водорастворимых примесей. Данный метод синтеза позволяет получить EuF_2 при комнатной температуре, без применения высокотоксичных (NF_3 или F_2) или взрывоопасных (H_2) веществ. На рисунке 1 представлены результаты РФА образцов, полученных при разных условиях синтеза. Наличие инертной среды позволяет европию сохранить степень окисления +2 и не формировать примесные количества EuF_3 .

- [1] Mironov E.A., Volkov M.R., Palashov O.V. et al. //Appl. Phys. Lett. 2019. T. 114, №. 7. С. 073506.
[2] Sobolev B.P., Turkina T.M., Sorokin N.I. et al. //Crystallogr. Rep. 2010. T. 55. С. 657-661.
[3] Denisenko Y.G., Molokeev M.S., Krylov A.S. et al. //Ind. Eng. Chem. 2019. T. 79. С. 62-70.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ МАНГАНИТОВ $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{R} = \text{Sm}, \text{Pr}$

Стерхов Е.В., Ведмидь Л.Б., Фёдорова О.М., Упоро С.А., Титова С.Г.
ИМЕТ УрО РАН, ул. Аундсена, 101, Екатеринбург, 620016
e-mail: ev.sterhov@mail.ru

Интерес к манганитам редкоземельных элементов с перовскитоподобными структурами обусловлен сильным взаимным влиянием зарядового, спинового, орбитального состояний ионов марганца и особенностями кристаллической решётки. Это приводит к сосуществованию и конкуренции зарядовых и магнитных взаимодействий (двойного обмена и сверхобмена), ян-теллеровских искажений кристаллической решётки. Разнообразие магнитных и зарядовых состояний позволяет создавать на базе этих материалов элементы памяти, магнорезисторы, датчики, сенсоры, оптические модуляторы, твердотельные охладители, наноматериалы для лечебной гипертермии и др. Магнитными и электрическими переходами вблизи комнатной температуры и выше обладают слоистые манганиты с упорядочением А-катионов вдоль нормали к базисной плоскости. Особый интерес вызывает двойной манганит $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$, поскольку увеличение радиуса А-иона приводит к реализации проводящего ферромагнитного состояния для $\text{PrBaMn}_2\text{O}_6$, а уменьшение – к изолятору с зарядово-орбитальным упорядочением $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$.

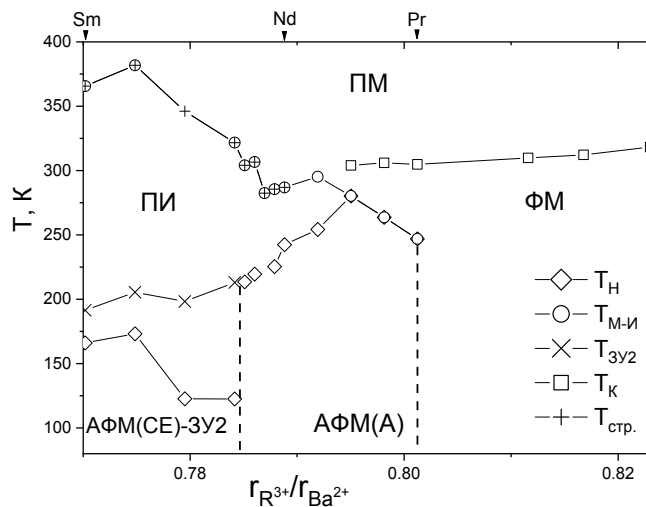


Рис. 1. Диаграмма состояний оксидов.

Замещение неодима крупными ионами (Pr и La) приводит к усилению ферромагнитных корреляций и небольшому росту T_K (см. Рис. 1). Температура Нееля испытывает максимум вблизи эквимолярного $\text{Nd}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ состава. Для оксидов

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ наблюдается скачкообразное изменение T_{M-I} вблизи $x = 0.15$, связанное с конкуренцией ян-теллеровских Q_2 и Q_3 фононных мод. Переход металл-изолятор сопровождается изменением кристаллической структуры, для составов $x = 0-0.15$ характерно происходит сжатие MnO_6 -октаэдра вдоль оси c без изменения пространственной группы (Q_2), тогда как для $x = 0.25-1$ свойственно понижение симметрии $P4/mmm \rightarrow Smm$ (Q_3). Конкуренция между А- и СЕ-типами антиферромагнетизма приводит к понижению T_H вблизи $x = 0.2$, при этом $T_{3У2}$ слабо зависит от концентрации Sm.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-29-12013).

ГИБРИДНЫЕ НЕОРГАНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОБИОКОМПОЗИТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНОЛОГИЙ

¹Сухов Б.Г., ²Трофимов Б.А., ³Regdel D.

¹ИХКГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090

²ИрИХ СО РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск, 664033

³Institute of Chemistry and Chemical Technology, Peace Avenue, 4, Ulaanbaatar, 210620

e-mail: boris_sukhov@mail.ru

Разработана [1] и успешно развивается методология получения водорастворимых, агрегативно высокоустойчивых, биосовместимых наноконструкций, представляющих собой инкапсулированные в макромолекулы полимеров наночастицы нульвалентных металлов, халькогенов, металлохалькогенидов, других химических элементов и их соединений, а также органических веществ [2-11].

В докладе будет обсуждаться синтез, строение, физико-химические, биологические свойства новых нанобиоконструкций и их перспективные области применения в качестве магнитных, оптических, каталитических материалов, а также средств параллельной многоканальной терапии и диагностики (тераностики).

Работа выполнена при финансовой поддержке РЦНИ (грант № 20-53-44002_Монг_а).

- [1] Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Александрова Г.П. и др. // ДАН. 2003. Т. 393, № 5. С. 634-635.
- [2] Shurygina I.A., Sukhov B.G., Fadeeva T.V. et al. // Nanomed.: NBM. 2011. V. 7, No 6. P. 827-833.
- [3] Gasilova E.R., Matveeva G.N., Aleksandrova G.P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117, No 7. P. 2134-2141.
- [4] Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Aleksandrova G.P. et al. // Carbohydr. Polym. 2017. V. 75. P. 18-26.
- [5] Lesnichaya M.V., Shendrik R.Y., Sukhov B.G. // J. Lumin. 2019. V. 211. P. 305.
- [6] Aleksandrova G.P., Lesnichaya M.V., Dolmaa G. et al. // Env. Res. 2020. V. 190. Paper 109878.
- [7] Perfileva A.I., Nozhkina O.A., Ganenko T.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22, No 9. Paper 4576.
- [8] Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Karpova E.A. // Coll. Surf. B: Biointerf. 2021. V. 197. Paper 111381.
- [9] Perfileva A.I., Tsivileva O.M., Nozhkina O.A. et al. // Nanomater. 2021. V. 11, No 9. Paper 2274.
- [10] Perfileva A.I., Graskova I.A., Sukhov B.G. et al. // Agronomy. 2022. V. 12, No 6. Paper 1281.
- [11] Abzaeva K.A., Sukhov B.G., Khutsishvili S.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, No 18. Paper 10963.

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $Ln_xMn_{1-x}S$**

Сыроковашин М.М.

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

e-mail: syrokvashin@niic.nsc.ru

В настоящее время в материаловедении одно из активно развивающихся направлений связано с поиском высокоэффективных термоэлектрических материалов для создания термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Одним из перспективных направлений практического применения ТЭГ является создание устройств, использующихся для работы источников рассеянного тепла, в том числе автономных смарт-устройств, а также гибридных двигателей. К подобным материалам относятся твёрдые растворы на основе сульфидов переходных и редкоземельных металлов (РЗМ). Функциональными свойствами данного класса соединений можно управлять, варьируя тип и концентрацию замещающих атомов, что позволяет проводить направленный поиск и синтез соединений, обладающих нужными свойствами. Одним из таких соединений являются катион-замещенные растворы $Ln_xMn_{1-x}S$ (Ln – редкоземельный металл) на основе α -MnS-матрицы. Они демонстрируют высокие значения коэффициента Зеебека, а также другие практически значимые эффекты, такие как смена типа проводимости и переход металл-диэлектрик. Однако электрофизические свойства, в том числе и коэффициент Зеебека, полупроводниковых соединений в значительной степени зависят от их электронной структуры:

$$S = -\frac{k}{e} \cdot \left(\frac{(\ln \frac{N_c}{n} + 2) n \mu_n - (\ln \frac{N_v}{p} + 2) p \mu_p}{n \mu_n + p \mu_p} \right),$$

где k – константа Больцмана, e – заряд электрона, n и p – концентрации электронов и дырок соответственно, μ_n и μ_p – подвижность электронов и дырок соответственно, N_c и N_v – эффективная плотность состояний у дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, соответственно. Таким образом, одним из ключевых параметров, определяющих величину коэффициента Зеебека является плотность состояний у потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. В случае твёрдых растворов $Ln_xMn_{1-x}S$ соответствующие особенности связаны с энергетическим положением вкладов $3d$ -состояний марганца и $4f$ -состояний РЗМ в общую плотность состояний (DOS), а также заполнением соответствующих оболочек. В рамках данной работы особенности формирования электронной структуры $Ln_xMn_{1-x}S$ ($Ln = Dy, Tm, Yb$; $x = 0.01; 0.05$) были исследованы экспериментально (РФЭС-спектры валентной полосы) и теоретически с применением расчётных методов квантовой химии (парциальные вклады состояний в структуру валентной зоны). Полученные данные были сопоставлены с температурными зависимостями коэффициента Зеебека. В результате было установлено, что катионное замещение приводит к увеличению коэффициента Зеебека $Ln_xMn_{1-x}S$, относительно исходной MnS-матрицы. Анализ парциальных вкладов состояний в структуре валентной зоны показал, что вклад f -состояний лантаноидов, и d -состояний марганца преобладает над вкладом s -состояний серы. Было установлено, что характер полученных температурных зависимостей коэффициента Зеебека в существенной степени зависит от типа и концентрации замещающих атомов, что вероятно обусловлено присутствием вкладов f -состояний РЗМ. Увеличение концентрации атомов РЗМ приводит к снижению величины коэффициента Зеебека, что может быть связано с возникновением концентрационного перехода металл-диэлектрик.

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание № 121031700313-8).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $Gd_2O_3:Tb^{3+}$

¹Тарасенко М.С., ²Пустоваров В.А., ¹Николаев Р.Е., ¹Трифонов В.А.,
²Таврунов Д.А., ¹Наумов Н.Г.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²УрФУ, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002,

e-mail: tarasen@niic.nsc.ru

Кристаллы $Gd_2O_3:Tb$ высокого оптического качества были выращены из расплава боратов методом Чохральского. Рентгенофазовый анализ показал, что кристаллическая структура соответствует кубической фазе (C- Gd_2O_3). Спектр поглощения определяется электронными переходами в ионе Gd^{3+} (область спектра 245–315 нм) и межзонными электронными переходами ниже 240 нм. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) и рентгенолюминесценции (РЛ) при комнатной температуре преобладают внутриконтинуальные излучательные $f-f$ -переходы с уровня 5D_4 в ионе Tb^{3+} . При низкой температуре добавляются высокоэнергетические $f-f$ -переходы Tb^{3+} с уровня 5D_3 . В то же время излучательные переходы $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ в ионах Gd^{3+} полностью отсутствуют. Эти данные свидетельствуют о высокой эффективности безызлучательного переноса энергии от Gd^{3+} к ионам Tb^{3+} . Термолюминесцентная спектроскопия показывает отсутствие центров захвата носителей заряда, что свидетельствует о совершенстве исследуемого кристалла. В целом, полученные данные демонстрируют высокое совершенство кристалла по сравнению с микро- и нанопорошками C- Gd_2O_3 .

Кристалл C- Gd_2O_3 показывает высокую радиационную стойкость к воздействию высокоэнергетического ($E = 10$ МэВ) электронного пучка. Мы не наблюдаем новых полос излучения в спектрах ФЛ и РЛ облученных кристаллов даже при низких температурах. Однако пострadiационные эффекты проявляются как в спектрах возбуждения ФЛ, так и в кривых термостимулированной люминесценции. Высокая стойкость исследованных кристаллов C- Gd_2O_3 к воздействию высокоэнергетических электронов указывает на перспективность их применения в качестве детекторов различных видов ионизирующих излучений.

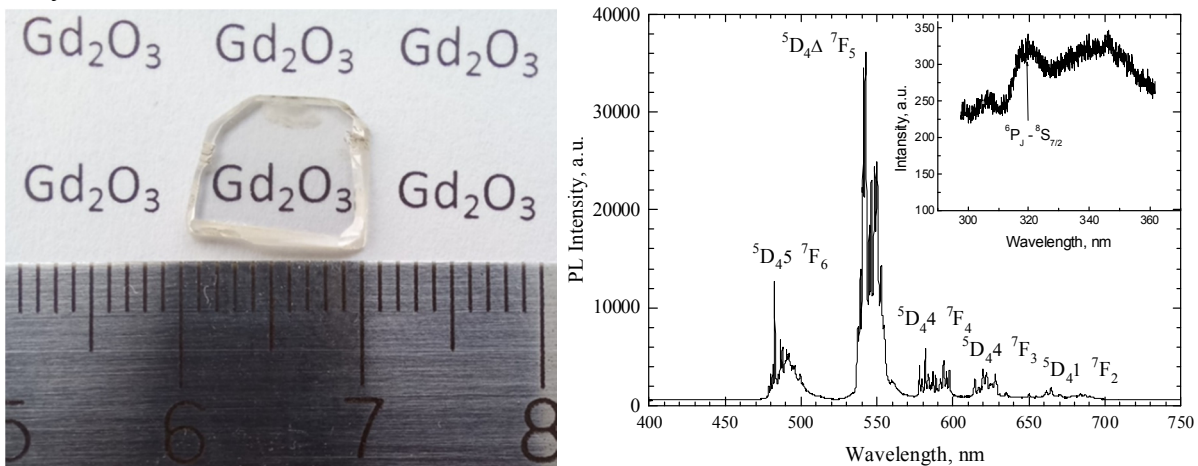


Рис. 1. Полированная пластина $Gd_2O_3:Tb$ толщиной 1 мм (слева). Спектр ФЛ кристалла $Gd_2O_3:Tb$ при возбуждении с $E_{ex} = 5,0$ эВ, $T = 295$ К (справа).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-43-02079).

ЛОКАЛИЗАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ УЧАСТИИ ДЕФОРМАЦИИ РЕШЕТКИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ КУПРАТАХ

¹Титова С.Г., ¹Пряничников С.В., ¹Черепанова Л.А., ²Чупахина Т.И.

¹ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

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

e-mail: sgtitova@mail.ru

Для высокотемпературных сверхпроводников и антиферромагнитных купратных изоляторов в диапазоне температур $\sim 150 - 260$ К наблюдается минимум длины апикальной Cu-O связи (высоты CuO₅ пирамиды) [1]. Расчет электронной структуры для купратных сверхпроводников Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6.8} [2] и Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba₂Ca₂Cu₃O₈ [3] показал, что уменьшению длины апикальной связи сопутствует формирование пика плотности электронных состояний с энергией связи ~ 0.4 эВ под уровнем Ферми. Основной вклад в этот пик вносят парциальные состояния атомов бария и собственно апикального кислорода. Эксперимент с помощью ARPES спектроскопии для монокристалла Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₃O_{6.8} [4] подтвердил формирование пика плотности состояний с энергией 0.4 эВ под уровнем Ферми. При этом данных для несверхпроводящих купратов недостаточно для понимания, насколько общим для купратов является тенденция к сжатию апикальной Cu-O связи и какие именно носители заряда участвуют в формировании локализованных состояний.

Синтезированы и исследованы керамические образцы La_{5.2}Sr_{2.8}Cu_{7.2}Mn_{0.8}O₂₀, структура которых значительно отличается от перовскитоподобных сверхпроводящих фаз и содержит два типа CuO₅ пирамид с различными длинами апикальной связи.

Показано, что температурная зависимость более длинной апикальной связи демонстрирует минимум (Рис. 1), который практически исчезает для более короткой, то есть более жесткой, связи.

Аналогичные результаты получены для антиферромагнитных фаз BaCuO₂ и Y₂BaCuO₅.

Таким образом, сжатие апикальной связи наблюдается как для сверхпроводящих, так и для несверхпроводящих купратов, участие в формировании этой деформации свободных носителей заряда оказывается несущественным.

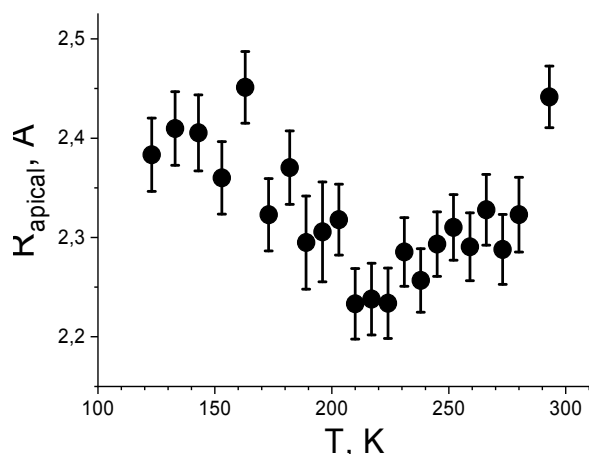


Рис. 1. Температурная зависимость длины апикальной связи в La_{5.2}Sr_{2.8}Cu_{7.2}Mn_{0.8}O₂₀

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН, тема № 122013106200-2.

[1] Titova S.G., Irvine J.T.S. // Superconductivity Research Developments. Ed. by Tobin J.R. 2008. Chapter 4. Nova Science Publishers. P. 93-123.

[2] Titova S.G., Lukoyanov A.V., Pryanichnikov S.V. et al. // Journal of Alloys and Comp. 2016. V. 658. P. 891-897.

[3] Titova S.G., Lukoyanov A.V. // J. Supercond. Novel Magn. 2018. V. 31. P. 1999-2002.

[4] Titova S.G., Shkvarin Lukoyanov A.V. et al. // J. Supercond. Novel Magn. 2023. doi: <https://doi.org/10.1007/s10948-023-06552-1>

ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ В ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ: 3D ПЕЧАТЬ СТЕКЛОГЕРМЕТИКАМИ

¹Толстобров И.В., ¹Широкова Е.С., ^{1,2}Саетова Н.С., ¹Пугачева А.В., ^{1,2}Кузьмин А.В.

¹ФГБОУ ВО ВятГУ, ул. Московская, 36, Киров, 610000

²ИХТТМ СО РАН, Кутателадзе 18, Новосибирск, 630128

e-mail: usr08669@vyatsu.ru

В настоящее время бурно развиваются электрохимические источники энергии, в частности, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Ведутся активные работы по изучению вопросов материаловедения компонентов таких устройств: катодов, анодов, электролитов.

Особую роль при конструировании ТОТЭ играет герметизация изделия. Существующие герметики, а именно стеклогерметики, наносят либо вручную в виде пасты, либо изготавливают методом ленточного литья с последующим вырезанием нужной формы из плоского листа. В качестве альтернативы предлагается полимер-стеклянная композиция, пригодная для 3D-печати. Использование технологии 3D-печати позволяет отказаться от растворителей, получать детали сложной геометрии, обеспечивать необходимый зазор и адгезию между сопрягаемыми поверхностями, снизить количество образующихся отходов.

Композиция из стирольного термо-эластопласта и полипропилена была использована как полимерная матрица. В качестве целевого наполнителя применяли алюмосиликатный стеклогерметик состава $59,6\text{SiO}_2-11,0\text{Al}_2\text{O}_3-6,6\text{ZrO}_2-3,4\text{CaO}-15,4\text{Na}_2\text{O}-4\text{Y}_2\text{O}_3$ (мас. %) [1]. При этом, на стеклогерметике удалось достичь степени наполнения 63 мас. %. Филамент, полученный экструзией композиции, сохранял достаточную гибкость и прочность. Показано, что стеклогерметик равномерно распределен в объеме полимерной матрицы. Напечатанные изделия в виде втулок (рис. 1) использовали для склейки трубок ТОТЭ.

При выгорании полимерной матрицы не наблюдается формирования крупных пор и пустот, которые могут нарушить газоплотность соединения. Определена величина усадки, которая составила порядка 30%.

Таким образом, полученный в работе филамент из композиции полимер-стеклогерметик является пригодным для печати на FDM принтере, а изделия на его основе могут использоваться для коммутации ТОТЭ, что особенно важно при работе с ТОТЭ трубчатой конструкции, для склейки которых зачастую требуются изделия сложной формы.



Рис. 1. Втулка из стеклогерметика, изготовленная методом 3D печати.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-79-30051).

[1] Krainova D.A. et al. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y_2O_3 addition // Ceramics Int. 2020. Vol. 46. № 4. Pp. 5193-5200. doi: 10.1016/j.ceramint.2019.10.266.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КАРБИДА НИОБИЯ

¹Григорьева Т.Ф., ^{1,2}Удалова Т.А., ¹Восмерилов С.В., ¹Ухина А.В.,
³Ковалева С.А., ¹Девяткина Е.Т., ⁴Киселева Т.Ю., ³Витязь А.П., ¹Ляхов Н.З.
¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
²НГТУ, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирск, 630073
³ОИМ НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, Минск, 220072
⁴МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991
e-mail: udalova@solid.nsc.ru

Ниобий, обладающий высоким сродством к углероду, образует с ним два стабильных карбида Nb₂C и NbC. Монокарбид ниобия благодаря термической стойкости, химической инертности, хорошей электропроводности, микротвердости и износостойкости используется в ядерной промышленности, авиации, электротехнике, испарительных установках, нагреваемых деталях, в качестве добавки в другие металлы и сплавы для улучшения свойств материалов. Среди методов синтеза NbC из ниобия и углерода наиболее перспективным является механохимический синтез, обладающий экологической безопасностью и высокой производительностью. В процессе механической активации (МА) возможна реализация высоко экзотермической реакции:

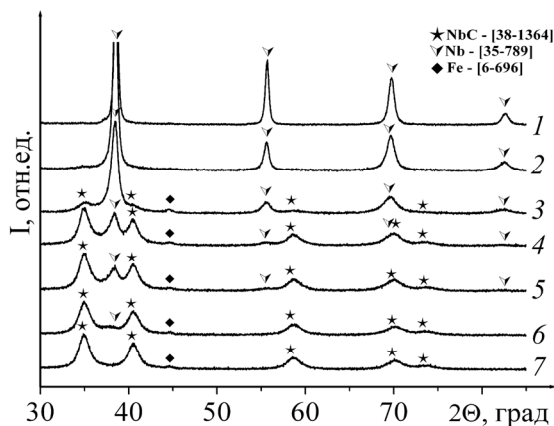


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов механохимического взаимодействия в смесях Nb+C, 1000 об/мин, $t_{\text{МА}}$ (кривые): 40 с. (1); 2 (2); 4 (3); 8 (4); 12 (5); 16 (6) и 20 мин. (7).

Из результатов рентгенофазового анализа (РФА) продуктов МА смеси порошка ниобия и ламповой сажи стехиометрического состава следует (рис. 1, кривые 1-7), что за время механической активации ($t_{\text{МА}}$) менее 4 мин происходит только измельчение частиц порошка ниобия от 5÷50 мкм до ~ 100 нм. После 4 мин МА на дифрактограммах регистрируются рефлексы фазы NbC низкой интенсивности. С увеличением длительности МА до 4, 8, 12, 16 мин, наблюдается снижение интенсивности рефлексов фазы ниобия, одновременно регистрируются рефлексы фазы карбида ниобия, их интенсивность растет до $t_{\text{МА}} \leq 12$ мин.

При дальнейшем увеличении $t_{\text{МА}}$ рефлексы уширяются. МА смеси Nb + ламповая сажа в течение 20 мин (рис. 1, кривая 7) приводит к формированию монофазного высокодисперсного порошка карбида ниобия. Микрофотографии образцов, соответствующих $t_{\text{МА}}$ от 40 с до 20 мин, хорошо согласуются с результатами РФА. При $t_{\text{МА}} = 20$ мин на соответствующей микрофотографии отмечается снижение размеров не только частиц карбида ниобия осколочной формы до ~ 100 нм, но и их агломератов. Исследование условий механической активации смеси порошок ниобия + ламповая сажа позволили сформировать высокодисперсный монокарбид ниобия с размерами первичных частиц порошка ~ 100 нм за 20 мин активации, и выходом продукта ~ 100 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Регистр. № 121032500062-4).

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ-ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ

¹Филатов Е.Ю., ¹Бородин А.О., ¹Задесенец А.В., ¹Гаркуль И.А.,
¹Смирнов П.С., ²Потемкин Д.И.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

e-mail: decan@niic.nsc.ru

Данная работа посвящена актуальной задаче разработке методик создания новых наноразмерных функциональных материалов, превосходящих по своим свойствам существующие аналоги. Представляется перспективным получение наноразмерных биметаллических катализаторов при термоллизе соединений-предшественников, содержащих в своем составе оба необходимых металла (в зарубежной литературе – single-source precursor). Такой подход обеспечивает возможность получения нанопорошков с заданным соотношением металлов при относительно низкой температуре (200-300°C), что важно при работе с тугоплавкими платиновыми металлами и исследовании их превращений при термообработке. Подбор соединений-предшественников и условий их термического разложения позволяет получать твердые растворы и интерметаллиды, в том числе и метастабильные.

В работе рассмотрен синтез различных комплексных соединений-предшественников, содержащих благородный (родий, иридий, рутений, платина, серебро) и неблагородный металл (кобальт, никель, железо). Подробно разобран стадийный механизм термического разложения синтезированных соединений и подобраны условия для получения как чистых нанопорошков металлов, так и на носителе (оксид алюминия, смешанный оксид церия и циркония). Отдельно рассмотрена возможность формирования наносплава в системе Ag-Pt и изучена каталитическая активность наносплава Ag_{0.67}Pt_{0.33} в реакции полного и преимущественного окисления СО.

Показано, что наносплав Pt_{0.5}Fe_{0.5} активен в реакции конверсии водяного пара (WGS). Данные ТГА и РФА показали, что катализатор Pt_{0.5}Fe_{0.5} является устойчивым и не подвергается окислению в условиях реакции WGS.

Проведено исследование каталитических свойств массивных наносплавов в системах Rh-Co, Ir-Co и Ru-Co в реакциях гидрирования оксидов углерода в избытке водорода. Для наиболее активной системы кобальт-родий были приготовлены образцы с различным содержанием металлов: Co, Co_{0.75}Rh_{0.25}, Co_{0.5}Rh_{0.5}, Co_{0.25}Rh_{0.75}, Rh. Выявлено, что наибольшую активность проявили образцы Co и Co_{0.75}Rh_{0.25}. Проведено исследование каталитических свойств Rh-Co нанесенных катализаторов в реакции низкотемпературной паровой конверсии пропана в избытке метана. Катализатор Rh-Co, нанесенный на Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (CZ). Исследованы каталитические свойства нанопорошка Ni_{0.50}Ru_{0.50} и катализатора Ni_{0.50}Ru_{0.50}/Al₂O₃ в реакции метанирования СО. Показано, что полученные продукты активны в реакции метанирования СО и по активности сравнимы с монометаллическими аналогами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-73-20203)
<https://rscf.ru/project/21-73-20203/>.

[1] Filatov E.Yu, Borodin A.O., Kuratieva N.V. et al. // New J. Chem. – 2022. – V.46. – p. 19009.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТАТОВ $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{7+x}$

Фролов Д.И., Ткачев Е.Н., Лавров А.Н., Каменева М.Ю., Козеева Л.П.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: frolov.dmi3@gmail.com

Сложные оксиды переходных металлов, такие как $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{7+x}$, представляют интерес из-за их необычной структуры и возможности обратимо поглощать огромное количество кислорода ($x_{\max} \approx 1.5$). Основным направлением нашей работы является изучение влияния дополнительного кислорода на электрофизические и магнитные свойства соединения $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{7+x}$.

Исследуемые поликристаллические образцы были получены с помощью твердофазного синтеза. Изменение кислорода достигалось благодаря оригинальным методикам отжига и закалки образцов в вакуумной и кислородной среде, что позволяло получать значения x с разрешением 0.001. Были измерены температурные зависимости электросопротивления для семи различных значений x от 0 до 0.93 в интервале температур от 68 до 350 К. Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом. Установлено, что величина удельного электросопротивления с увеличением содержания кислорода понижается, но в интервале x от 0 до 0.51 эти изменения крайне малы. Из температурных зависимостей электросопротивления было получено, что $\rho \sim \exp(T^{-1/2})$, что свойственно системам с локальным беспорядком. Для определения параметров электронного транспорта из экспериментальных данных вычислялись температурные зависимости эффективной энергии активации E_{eff} . В ходе проведения аппроксимации $E_{\text{eff}} = \frac{\partial \ln \rho}{\partial (1/T)} = \frac{\ln \rho_0}{n+1} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{n+1}-1}$ по формуле aT^b , где $b = 1 - \frac{1}{n+1}$, а n – это размерность системы в которой происходит движение носителей тока, было установлено, что значения $b \approx 1/2$ ($n = 1$) для каждого из образцов. Такой параметр b характерен либо для одномерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по закону Мотта, либо для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по закону Эфorsa-Шкловского (модель кулоновской щели). Измерены температурные зависимости термоЭДС и теплопроводности для $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_7$ в интервале температур 180–500 К, по которым определено, что основными носителями тока в соединении $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_7$ являются дырки. Также было установлено, что с увеличением содержания кислорода в образцах величина термоЭДС уменьшается.

С помощью СКВИД-магнитометра MPMS измерены температурные зависимости магнитного момента образцов в магнитных полях до 10 кЭ в температурном диапазоне от 1.77 К до 350 К. Производились вычисления температурных зависимостей магнитной восприимчивости, по которым установлено, что образцы являются антиферромагнетиками. По полученным зависимостям видно, что магнитная восприимчивость слабо зависит от величины прикладываемого магнитного поля, и ниже 50 К наблюдается гистерезисное изменение момента. Это характерно для состояния спинового стекла. Можно предположить, что это связано с геометрической фрустрацией, когда магнитные моменты трех ионов кобальта в треугольной ячейке не могут выстроиться антиферромагнитно. С этим же явлением связан и электронный транспорт: носителям тока для движения по локализованным состояниям необходимо скачкообразно преодолеть некий барьер (кулоновскую щель), который вызван энергией обменного взаимодействия трех магнитных моментов ионов кобальта. Таким образом, мы наблюдаем в соединении $\text{YBaCo}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{7+x}$ сильные корреляции между магнитной и электронной структурой.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В КАМЕРЕ-РЕАКТОРЕ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Fe-O

^{1,2}Циммерман А.И., ^{1,2}Шаненков И.И.

¹НИ ТПУ, пр. Ленина, 30, Томск, 634050

²ТюмГУ, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003

e-mail: alextsimmer@yandex.ru

Нано- и микродисперсные оксиды железа (магнетит, гематит и др.) все больше привлекают внимание научной общественности в связи с большими перспективами их применения из-за уникальных электрических, оптических и магнитных свойств. Кроме того, отличная биосовместимость, большая площадь поверхности, сферическая форма, настраиваемый размер делают их желательными для различных биологических и фармацевтических применений [1]. В настоящее время известно несколько методов синтеза оксидов железа, например, золь-гель, газофазное осаждение, импульсная лазерная абляция и др. [2]. Все эти методы имеют положительные и отрицательные стороны. Основными недостатками являются продолжительность процесса синтеза (до нескольких недель), его многоступенчатость и дороговизна.

В работе для синтеза оксидов железа предложено использовать плазмодинамический метод, который ранее был описан в работе [3]. Стальной электрод-ствол и кислород являются прекурсорами в выбранном методе, поэтому изменение концентрации кислорода в камере-реакторе должно оказывать влияние на получаемый продукт. Основные параметры серии экспериментов представлены в таблице 1. Фазовый состав полученных материалов исследовался методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S, а для анализа полученных рентгеновских дифрактограмм использовались программные обеспечения Crystallographica Search-Match и PowderCell. Энергия в емкостном накопителе W_n и подведенная энергия W_p , выделившаяся в ускорительный канал стального электрода-ствола, оставались неизменными.

Табл. 1 – Параметры серии экспериментов

№	O ₂	W_n	W_p	Фазовый состав, %		
	%	кДж	кДж	ϵ -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃
1	100	90	55,2	67,2	20,3	12,5
2	90		52,7	65,9	22,1	12,0
3	80		56,8	65,1	22,7	12,2
4	70		58,0	63,7	22,9	13,4
5	50		61,1	55,4	31,7	12,9
6	30		56,8	41,2	41,3	11,5
7	10		53,8	18,1	71,7	10,2

Расшифровка дифрактограмм синтезированных материалов показала наличие трех фаз оксидов железа: эpsilon-фазы ϵ -Fe₂O₃, магнетита Fe₃O₄ и гематита α -Fe₂O₃. Количественный анализ фазового состава показал, что увеличение концентрации кислорода в камере-реакторе от 10 до 100 % приводит к увеличению эpsilon-фазы в синтезированном продукте от 18,1 до 67,2 масс. %.

Показана возможность получения дисперсного материала Fe-O при изменении концентрации кислорода в камере-реакторе. Увеличение кислорода до 100 % позволяет получать порошкообразный продукт с содержанием эpsilon-фазы до 70 масс. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № FEWZ-2021-0014.

[1] Sankaranarayanan S.A. и др. //J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2022. С. 103196.

[2] Attia N.F. и др. //Appl. Surf. Sci. Adv. 2022. Т. 11. С. 100284.

[3] Tsimmerman A.I. и др. //Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. Т. 86, № 10. С. 1224-1229.

КОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЛИТИЯ И ВЫСОКОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОТЫ

^{1,2}Черпакова А.В., ¹Грекова А.Д., ¹Стрелова С.В., ¹Шаманаева И.А.

¹ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090

a.cherpakova@g.nsu.ru

Технология Адсорбционного Преобразования и Запасания Теплоты (АПЗТ) предоставляет возможность использовать тепло возобновляемых источников энергии (солнечная, геотермальная), а также тепловые отходы от промышленности, энергетики, ЖКХ и транспорта, для нужд потребителей (например, для систем типа «теплый пол») [1]. Для повышения эффективности систем АПЗТ важно разрабатывать адсорбенты, демонстрирующие высокую сорбционную емкость в рабочих условиях цикла. С точки зрения величины сорбционной емкости крайне перспективными являются композиты типа "Соль в пористой матрице" (КСПМ), значительно превосходящие классические адсорбенты, такие как силикагель, оксид алюминия и пористый уголь. Отличительной особенностью данных материалов является их структура: соль выступает в роли активного сорбирующего компонента, а матрица - диспергирующей среды для соли [2].

Целью данной работы является разработка и характеристика нового сорбционного материала на основе хлорида лития и высокопористого силикагеля (объем пор $> 2 \text{ см}^3/\text{г}$) для систем АПЗТ. Высокопористый силикагель был синтезирован в Лаборатории по разработке и применению методов темплатного синтеза. Исследование пористой структуры высокопористой матрицы подтвердило высокий объем пор $2,4 \text{ см}^3/\text{г}$ и наличие мезопор со средним размером 17 нм. Методом вакуумной пропитки синтезирован новый композитный сорбент с массовым содержанием соли 42%. Расчет ОКР на основе данных РФА подтвердил диспергирование соли в порах матрицы ($D(\text{ОКР}) = 10\text{-}20\text{ нм}$). Исследование сорбционного равновесия паров воды на адсорбенте LiCl/SiO_2 показало, что для регенерации адсорбента в условиях цикла суточного запасания тепла достаточно температуры 80°C . На изобарах наблюдалась резкий рост сорбции («ступенька»), соответствующий образованию гидрата хлорида лития. Показано, что адсорбционно-десорбционный гистерезис практически отсутствует. В условиях цикла композит LiCl/SiO_2 обменивает $0,55 \text{ г H}_2\text{O}/\text{г}$ адсорбента. Исследование динамики сорбции воды композитом LiCl/SiO_2 в условиях цикла суточного запасания теплоты показало, что начальные участки кинетических кривых описываются экспоненциальным законом с характерными временами $\tau = 144$ и $\tau = 89$ с для адсорбции и десорбции, соответственно. Обнаружено, что полная регенерация адсорбента проходит менее чем за час.

Таким образом, синтезированный композитный материал является перспективным адсорбентом для цикла суточного запасания тепла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390006-0).

[1] Meunier, F. // Applied Thermal Engineering. 2013. V.61, P. 830-836.

[2] Aristov, Y. I. // International Journal of Refrigeration. 2009. V.32, P. 675-686.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА TiNi ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ

^{1,2}Чуракова А.А., ²Исхакова Э.И., ³Каюмова Э.М.

¹ИФМК УФИЦ РАН, Просп. Октября, 151, Уфа, 450075

²УУНУТ, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076

³УГНТУ, ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450064

e-mail: churakovaa_a@mail.ru

Сплавы с эффектами памяти формы широко используются в качестве функциональных материалов в различных отраслях [1]. Но практически отсутствуют данные по коррозионным и электрохимическим свойствам сплавов TiNi, особенный интерес представляет исследование механического поведения в коррозионных средах и анализ коррозионной усталости сплавов TiNi с различной микроструктурой. Исследования влияния предварительного термоциклирования (как имитации реальных условий работы сплавов никелида титана) на коррозионное поведение в крупнозернистом (КЗ) и ультрамелкозернистом (УМЗ) состояниях проводили на сплаве Ti_{49.2}Ni_{50.8} в биологических растворах 0,9% NaCl, раствор Рингера и Хэнкса. С измельчением структуры наблюдается снижение плотности тока коррозии, наименьшая плотность тока коррозии - в растворе Рингера. В состояниях с дополнительным термоциклированием наблюдается повышение потенциала коррозии, при этом наименьшие значения плотности тока коррозии в растворах Рингера и Хэнкса в УМЗ состоянии. На поверхности образцов наблюдаются значительные коррозионные поражения в виде питтингов. В КЗ состоянии питтинги более мелкие и их размер около 0,8-1 мкм, в то время как на образце с УМЗ структурой питтинги более крупные и в размерах достигают 2 мкм. Объемная доля коррозионных поражений в УМЗ значительно превышает объемную долю в КЗ состоянии. Испытания показали, что данный сплав более коррозионностойкий в растворе Хэнкса.

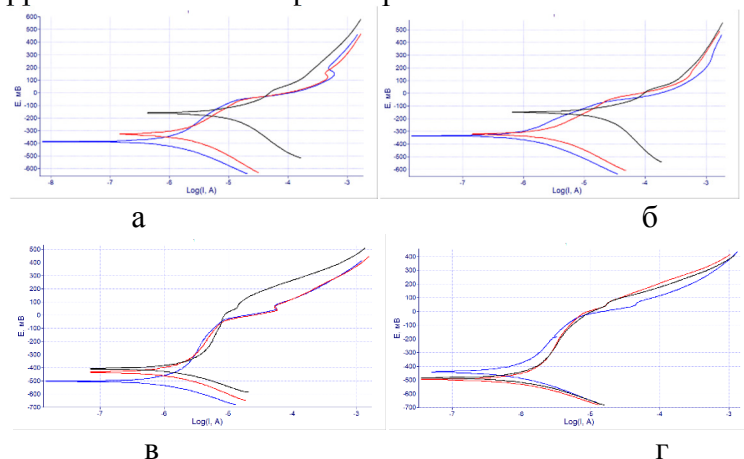


Рис. 1. Поляризационные кривые сплава Ti_{49.2}Ni_{50.8} в крупнозернистом (а), ультрамелкозернистом (б) состояниях, в крупнозернистом (в), ультрамелкозернистом (г) состояниях с последующим термоциклированием, где синяя – раствор Рингера, красная – 0,9% NaCl, черная – раствор Хэнкса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>).

[1] Хачин В.Н., Пушин В.Г., Кондратьев В.В. М.: Наука, 1992. 161 с.

**СПЛАВНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОСТРУКТУРЫ
НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ,
ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

¹Шубин Ю.В., ¹Плюснин П.Е., ²Ведагин А.А., ¹Коренев С.В.

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

e-mail: shubin@niic.nsc.ru

Значительный объем исследований в области создания эффективных функциональных материалов сосредоточен на разработку материалов и композитов на основе сплавных полиметаллических наночастиц и их ансамблей (наносплавов). Отдельную задачу представляет получение и исследование наноразмерных сплавных систем, образованных несмешивающимися, либо ограниченно смешивающимися в термодинамически равновесном состоянии металлами. В силу особенностей неравновесного состояния такие сплавы могут обладать комплексом физико-химических свойств и электронных свойств поверхности, нереализуемых в равновесных сплавах, что открывает перспективы для создания нового класса каталитических материалов.

В докладе освещается синтетический подход к получению наносплавов несмешивающихся металлов, основанный на восстановительном термолизе специально приготовленных многокомпонентных соединений-предшественников («single-source precursors»). Для получения наносплавов использовались предшественники трех типов: двойные комплексные соли, такие как $[\text{RhEn}_3]_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; твердые растворы солей металлов, таких как $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$; микрогетерогенные смеси, получаемые в неравновесных условиях быстрого осаждения из пересыщенных совместных растворов солей – « $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2/(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ». Поиск условий разложения предшественников, приводящих к получению наносплавов требуемой морфологии и структуры, проводился с использованием синхронного термического анализа с масс-спектрометрической регистрацией выделяющихся газов (ТГ-ДСК/АВГ-МС). Стадии формирования наносплавов при термолизе исследованы методом рентгеновской дифрактометрии в условиях *in situ* на синхротронном источнике излучения. Выделены и охарактеризованы промежуточные и конечные продукты термолиза.

Разработаны методики получения наносплавов в системах: Au-Ir, Au-Rh, Au-Ir-Rh – нет взаимной растворимости в твердом состоянии; Au-Pt, Pd-Rh, Ir-Pt, Ir-Pd, Pd-Ru, Ni-Mo – ограниченные области существования твердых растворов.

Активность каталитических композиций на основе наносплавов исследована в трех модельных процессах: в реакции окисления СО при тестировании активности и стабильности активного компонента трехмаршрутных катализаторов нейтрализации выхлопных газов; в электрохимических реакциях окисления/выделения водорода (HOR/HER) и выделения/восстановления кислорода (OER/ORR); в процессе получения наноструктурированных углеродных волокон из 1,2-дихлорэтана. Изучение термической стабильности и структурно-фазовых превращений наносплавов, нанесенных на пористые носители проведено методами форсированного термостарения и электронной спектроскопии диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой области.

СВЕРХНИЗКИЙ ПРЕДЕЛ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ГОССИПОЛА С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА НА ОСНОВЕ ТЕРБИЯ(III)

^{1,2}Юй С., ^{1,2}Потапов А.С., ^{1,2}Федин В.П.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

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

e-mail: yuxiaolin@mail.ru

Широкое использование кормов для животных из продуктов переработки хлопка, содержащих фитотоксин госсипол, и хлопкового масла для приготовления пищи представляет большую угрозу для качества воды, здоровья скота и человека, поэтому существует острая необходимость в сенсорах для быстрого обнаружения следовых количеств госсипола в водных растворах и хлопковом масле. В последние годы лантанидные металл-органические каркасы стали привлекательными новыми люминесцентными сенсорными материалами с высоким квантовым выходом, высокой чувствительностью и возможностью распознавания невооруженным глазом. В данной работе был разработан новый устойчивый в воде трехмерный металл-органический координационный полимер Tb-MOF, который продемонстрировал очень высокую чувствительность к следам госсипола в воде и пищевых маслах.

Результаты экспериментов по флуориметрическому титрованию госсипола в водной суспензии Tb-MOF показали наличие зависимости интенсивности люминесценции от концентрации госсипола вплоть до очень низких концентраций (Рис. 1а), предел обнаружения составил 0.76 нмоль/л (Рис. 1б). Поскольку госсипол способен накапливаться в крови человека, мы смоделировали состав плазмы крови человека и провели эксперименты по тушению люминесценции. Результаты показали, что добавление малых количеств госсипола к типичным компонентам плазмы крови вызывало такую же степень тушения, что и в воде (Рис. 1с).

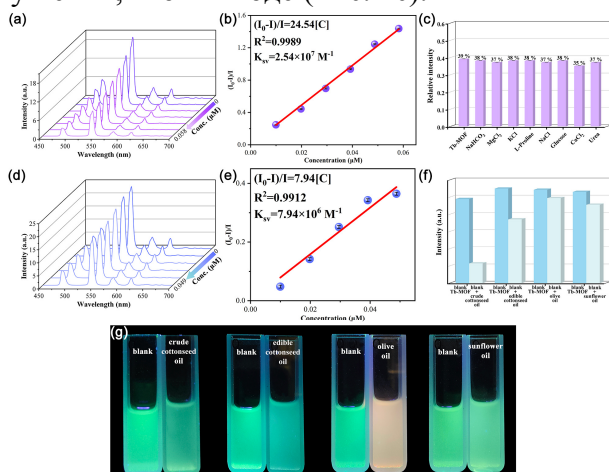


Рис. 1. (а) Спектры эмиссии Tb-MOF при различных концентрациях госсипола в воде (а) и этаноле (d); Графики Штерна-Фольмера для тушения люминесценции Tb-MOF в воде (b) и этаноле (e); Относительная интенсивность эмиссии Tb-MOF при совместном присутствии госсипола и типичных компонентов плазмы крови человека (c); Относительная интенсивность люминесценции (f) и фотографии в свете УФ-лампы 365 нм (g) суспензий Tb-MOF до и после добавления различных масел.

Чтобы определить, содержится ли госсипол в хлопковом масле, мы выбрали этанол в качестве растворителя для эксперимента по титрованию (Рис. 1d), предел обнаружения в этаноле составил 1.89 нмоль/л (Рис. 1e).

Добавление очень небольшого количества (10 мкл) различных пищевых масел в суспензию Tb-MOF показало, что люминесценция тушилась при добавлении рафинированного и, в особенности, технического хлопкового масла, но практически не изменялась при добавлении оливкового масла и подсолнечного масла (Рис. 1f, g).

Таким образом, Tb-MOF является первым металл-органическим каркасом, позволяющим обнаруживать даже следы госсипола в воде и пищевых маслах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-00017).

**ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА
В ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ
НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ-ЛАНТАНА**

^{1,2}Абакумова Е.В., ^{1,2}Бедарькова А.О., ^{1,2}Тарасова Н.А., ^{1,2}Анимица И.Е.

¹УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

²ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137

e-mail: e.v.abakumova@urfu.ru

В последние годы растет интерес к водородной энергетике как к альтернативному способу получения электроэнергии. Преимущество водородной энергетике заключается в том, что получение энергии происходит без выделения загрязняющих веществ в атмосферу. Протонные керамические топливные элементы (ПКТЭ) и протонные керамические электролизеры (ПКЭ) играют важную роль в создании экологически чистых «зеленых» энергетических систем. Их можно рассматривать как часть водородной энергетике. В настоящее время ведется поиск материалов с целевыми свойствами, пригодных для использования в протонных керамических устройствах. Наиболее изученными протонпроводящими материалами для применения в ПКТЭ и ПКЭ являются цераты и цирконаты бария ($\text{BaCeO}_3 - \text{BaZrO}_3$), однако, эти соединения химически не устойчивы в атмосфере воздуха (CO_2). Поэтому в последние годы интенсивно изучаются новые классы протонпроводящих материалов, например, такие как гексагональные перовскиты и слоистые перовскиты. Эти новые классы структур являются модификациями структуры перовскита ABO_3 . Структура перовскита характеризуется трехмерным каркасом из октаэдров BO_6 , в пустотах которого располагаются крупные катионы А. Структура слоистого перовскита состоит из чередующихся слоев октаэдров BO_6 и слоев каменной соли АО. Общая формула для слоистого перовскита выглядит следующим образом $\text{AA}'_n\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$, где А – ЩЗ металл (барий), А' – РЗМ (неодим), В – трехвалентный металл (индий). Гексагональная структура - более сложная кристаллическая структура, которая образуется из сростков блоков структур, содержащих координационно ненасыщенные полиэдры.

В настоящей работе получены и исследованы составы слоистых перовскитов $\text{BaLa}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{InO}_4$ ($M = \text{Nd, Gd, Pr}$) и $\text{BaLaIn}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_4$ ($M = \text{Sc, Y}$) путем изовалентного допирования матричного состава BaLaInO_4 , изучены их структуры и особенности протонного транспорта. Показано, что введение Nd, Gd, Pr в А подрешетку и Sc, Y в В подрешетку приводит к увеличению значений протонной проводимости до ~ 2 порядков величины. Установлено, что в условиях влажного воздуха при температурах ниже 400°C наблюдается преобладание протонной проводимости как для недопированного состава, так и для допированных образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-79-10003).

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Co_7Ch_8 ($\text{Ch} = \text{Se}, \text{Te}$)

^{1,2}Акрамов Д.Ф., ¹Селезнева Н.В., ²Оглобличев В.В. ^{1,2}Баранов Н.В.

¹УрФУ ИЕНиМ, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620026

²ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

e-mail: Dmaster96@mail.ru

Халькогениды 3d-переходных (M) металлов состава $M_{1-x}\text{Ch}$ имеют слоистую гексагональную структуру типа NiAs. Магнитные свойства таких соединений зависят как от типа атомов M , так и от типа халькогена Ch , а также от концентрации и упорядочения вакансий в катионной подрешетке. Например, в соединениях Fe_7Ch_8 магнитные моменты атомов железа внутри каждого катионного слоя направлены параллельно, а между слоями антипараллельно. Наличие катионных вакансий приводит к раскомпенсации намагниченности слоев и, таким образом, к возникновению ферримагнитного состояния в Fe_7Ch_8 [1]. Однако соединения Co_7S_8 и Co_7Se_8 не обладают дальним магнитным порядком и проявляют парамагнетизм Паули [2]. Предполагается, что такое поведение является результатом сильного уменьшения межплоскостного расстояния c по сравнению с Fe_7Ch_8 и сильного перекрытия электронных орбиталей атомов кобальта в Co_7Ch_8 [3]. В литературе имеются немногочисленные и противоречивые данные о наличии и свойствах соединения Co_7Te_8 .

Настоящая работа направлена на изучение кристаллической структуры и магнитных свойств $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$. Поликристаллические образцы были получены методом твердофазного ампульного синтеза с закалкой от $T = 1000^\circ\text{C}$. Рентгеновскую аттестацию проводили на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Измерения намагниченности производились на СКВИД-магнитометре MPMS-XL-5 (Quantum Design, США) в температурном интервале 2 К - 350 К и магнитных полях до 90 кЭ. Измерения ЯМР ^{59}Co проводили на спектрометре Bruker Avance 500.

Установлено, что замещение селена на теллур в системе $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ приводит к значительному увеличению параметра a и небольшому увеличению параметра c и, следовательно, к сильному искажению анионного октаэдра. Изменения параметров элементарной ячейки анизотропны, что, по-видимому, связано с большей поляризуемостью атомов теллура по сравнению с селеном и сильной связью между атомами кобальта. Стоит отметить, что в замещенных теллуrom соединениях $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ наблюдается значительная анизотропия ангармонизма колебаний атомов, однако для крайних составов Co_7Se_8 и Co_7Te_8 анизотропия не наблюдается. На ряду с этим, по данным ЯМР атомы Co в системе $\text{Co}_7(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_8$ находятся в низкоспиновом состоянии, и замещение селена теллуrom не оказывает существенного влияния на магнитное состояние атомов Co , что согласуется с результатами, полученными из магнитных измерений.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-12-00220).

[1] Kawaminami M., Okazaki A. // Journal of the physical Society of Japan. 1970. V. 29. P. 649–655.

[2] Miller V.L., Lee W.L., Lawes G. et al. // Journal of Solid State Chemistry. 2005. V. 178. P. 1508–1512.

[3] Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V. et al. // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. V. 27. P. 286003-1–286003-12.

РЕНТГЕНО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЧИСТОМ И ДОПИРОВАННОМ MgB_4O_7

¹Акулов Д.А., ¹Калинкин М.О., ²Малыгин И.Д., ³Абашев Р.М.,
³Сюрдо А.И., ¹Келлерман Д.Г.

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

²Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

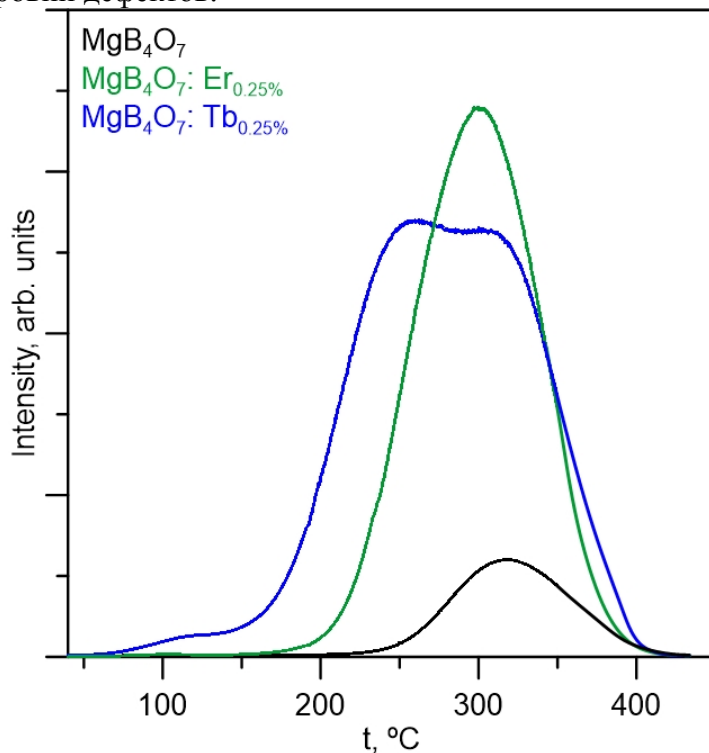
³ИФМ УрО РАН, ул. С.Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

e-mail: akulov@ihim.uran.ru

Тетраборат магния MgB_4O_7 является широко известной матрицей для люминесцентной дозиметрии. Достоинствами MgB_4O_7 являются чувствительность к различным типам ионизирующего излучения и близость эффективного атомного номера к тканям человеческого тела. Для увеличения интенсивности термолюминесценции (ТСЛ) в матрицу вводят дополнительные элементы, часто в роли допантов выбирают редкоземельные элементы (РЗЭ). В работе исследован чистый и допированный эрбием и тербием MgB_4O_7 .

Твердофазным методом синтезированы образцы MgB_4O_7 , допированные тербием и эрбием. При введении допантов мы предположили, что РЗЭ занимают позиции магния. Зарядовая компенсация осуществляется за счет образования магниевых вакансий.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определена ширина запрещенной зоны для MgB_4O_7 , которая составила 9 эВ. По спектрам диффузного рассеяния установлено, что внутри запрещенной зоны бората магния находятся энергетические уровни дефектов.



Проведено исследование рентгено- и термолюминесцентных (Рис.1) свойств полученных образцов. Показано, что введение эрбия и тербия приводит к многократному усилению термолюминесценции в MgB_4O_7 . Обнаружено, что механизмы рентгенолюминесценции (РЛ) и ТСЛ для боратов, допированных Tb и Er отличаются. Для $MgB_4O_7:Tb$ на спектрах РЛ и ТСЛ наблюдается ряд узких полос, характерных для тербия, а спектры $MgB_4O_7:Er$ содержат только широкие эмиссионные полосы характерные для MgB_4O_7 . В этом случае, вероятно, энергия, полученная Er при ионизирующем облучении, передается дефектам матрицы с последующим их высвечиванием при термолюминесценции.

Рис. 1. Кривые ТСЛ для MgB_4O_7 и $MgB_4O_7:RE_{0.25\%}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00121-П).

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ SrF₂-LaF₃ И BaF₂-LaF₃^{1,2}Александров А.А., ¹Кузнецов С.В., ¹Фёдоров П.П., ²Иванов В.К.¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова 38, Москва, 119991²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Ленинский проспект 31, Москва, 119991

e-mail: alexandrov1996@yandex.ru

Исследование низкотемпературной области фазовых диаграмм в системах фторидов фундаментально осложнено. Для достижения равновесия при понижении температуры необходимо большое время выдержки. Одним из вариантов решения проблемы достижения равновесия является использование инертных растворителей. В настоящей работе такими растворителями выбраны нитратные расплавы, NaNO₃ и LiNO₃-NaNO₃ (60 мол. % NaNO₃).

Для синтеза образцов фторидов использованы метод соосаждения и метод синтеза из раствора в расплаве нитратов. Для исследования образцов были использованы рентгенофазовый анализ – РФА – (Bruker D8 Advanced с CuKα излучением) и растровая электронная микроскопия (Carl Zeiss NVision 40) с энергодисперсионным анализом (Oxford Instruments X-MAX).

Образцы в системе BaF₂-LaF₃ получены методом синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия. Было установлено, что при температуре 450°C достаточно 60 минут выдержки для установления равновесия. По данным РСМА и параметрам решётки состав образцов отличается от исходного, причем содержание фторида бария в образцах меньше номинального. По данным РФА образцов до промывок водой, образуются две фазы: практически чистый фторид бария и флюоритоподобная фаза на основе фторида бария. При последующем промывании от избытка фторирующего агента и растворителя фторид бария растворяется. При температуре 350°C и 2-х часов выдержки была получена серия образцов Ba_{1-x}La_xF_{2+x}, где x изменялся от 0 до 1 с шагом 0.1. Результаты РФА указывают на образование промежуточной фазы с составом, приближающимся к Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}, которая отделена от BaF₂ двухфазной областью.

Методом соосаждения был получен твёрдый раствор Sr_{1-x}La_xF_{2+x}, где $x \leq 0.5$. Данные о растворимости LaF₃ во фториде стронция были получены выдержкой твёрдого раствора в нитратном расплаве при различных температурах и времени. При температуре 400°C содержание LaF₃ в твердом растворе составляет 44,6±0,4 мол. %, при 350°C - 38,3±0,7 мол. % LaF₃. При понижении температуры до 300°C растворимость LaF₃ резко снижается практически до нуля [1].

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00167).
<https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.*

[1] P.P. Fedorov, A.A. Alexandrov, V.V. Voronov, et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 2836–2848.
<http://doi.org/10.1111/jace.17666>.

ОПТИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ YSAG:Yb:Er С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СКАНДИЯ В ДОДЕКАЭДРИЧЕСКОЙ ПОЗИЦИИ 50 АТ.%

¹Тарала В.А., ^{1,2}Кузнецов С.В., ¹Малявин Ф.Ф., ²Александров А.А., ¹Бражко Е.А.
¹Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, д. 1, Ставрополь, 355009
²Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д.38, Москва, 119991
e-mail: alexandrov1996@yandex.ru

Иттрий-скандий-алюминиевые гранаты (YSAG) с концентрациями Sc^{3+} более 11 ат.% являются неустойчивым, и при нагревании до температуры плавления распадаются на механические смеси, что ограничивает область составов YSAG, которые можно получить в виде монокристаллов. Для спекания оптической керамики требуются более низкие температуры, благодаря чему риски распада YSAG уменьшаются.

Целью исследований являлся синтез YSAG с высокими концентрациями скандия в додекаэдрической позиции (50 ат.%) при одновременном легировании эрбием и иттербием для изготовления оптической керамики.

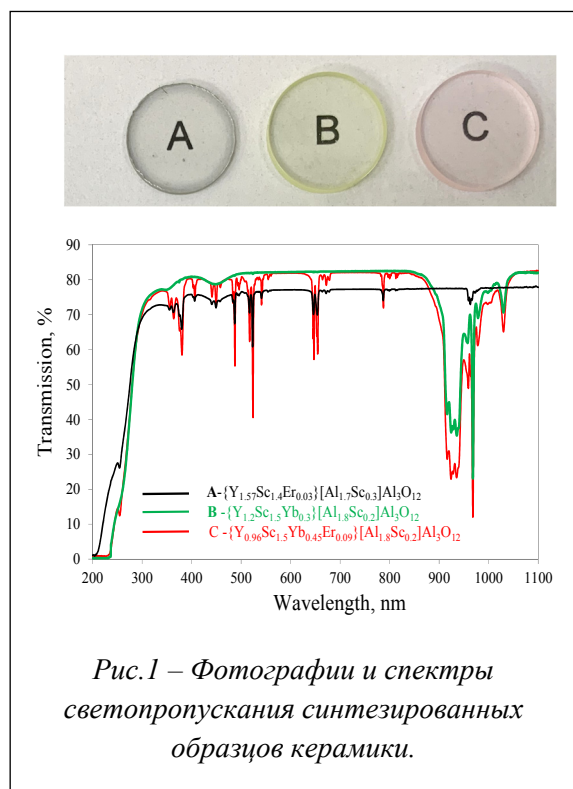


Рис. 1 – Фотографии и спектры светопропускания синтезированных образцов керамики.

$\{Y_{1.2}Sc_{1.5}Yb_{0.3}\}[Al_{1.8}Sc_{0.2}]Al_3O_{12}$ и $\{Y_{0.96}Sc_{1.50}Yb_{0.45}Er_{0.09}\}[Al_{1.8}Sc_{0.2}]Al_3O_{12}$ указывают на возможность изучения лазерных характеристик новых составов.

В результате исследования было продемонстрировано получение оптически прозрачных керамик лазерного качества с концентрациями скандия в додекаэдрической позиции недостижимыми для технологий выращивания монокристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00088, <https://rscf.ru/project/23-23-00088/>, с использованием научного оборудования центра коллективного пользования СКФУ.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ГЕМОСТАТИКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Апрятин К.В., Смирнова Л.А.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022

e-mail: apryatina_kv@mail.ru

За последние два десятилетия достигнут прогресс в разработке нового поколения узконаправленных местных гемостатических препаратов на основе хитозана, из которых наиболее распространенными являются - «Celox™» и «Гемофлекс». Несмотря на свои положительные свойства – кровоостанавливающее действие, биосовместимость и гипоаллергенность, они обладают рядом недостатков - не обладают регенеративным эффектом, а их порошковая форма приводит к разогреву в ране и трудно из нее извлекается. Указанные препараты не получили в нашей стране массового распространения вследствие высокой стоимости. Цель работы - разработка доступного атравматичного биосовместимого средства на основе хитозана, обладающего быстрым гемостатическим действием как при венозных, так и при артериальных кровотечениях, при необходимости бактерицидной активностью, и ускоряющим регенерацию раневой поверхности.

Обоснованием использования хитозана как возможной матрицы – аналога клеточных мембран - в процессе свертывания крови, служит анализ работ, в которых доказано образование полимерного комплекса между белками и полисахаридом, обусловленное электростатическими, Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями и водородными связями. Факторы свертывания крови - это растворимые белки плазмы. Образование полимерных комплексов белков – факторов свертывания – с хитозаном позволит за счет увеличения площади матричной активной поверхности уменьшить время гемостаза, необходимого для его протекания.

Эксперименты *in vivo* показали, что эффективным кровоостанавливающим действием обладают композиции на основе солевых форм полисахарида – сукцината, хлорида, никотината и аспаргината хитозана. Установленное влияние природы кислоты на процесс тромбообразования позволило предполагать, что время остановки кровотечения будет также зависеть от природы солевой формы ионов кальция. Наиболее эффективными прокоагулянтами оказались композиции, содержащие глицерофосфат кальция.

В ходе исследований была разработана гемостатическая композиция в виде геля трехмерной структуры на основе солей хитозана, с координированными на нем ионами кальция. Композиция моделирует трехмерную структуру мембраны клеток крови, обеспечивая таким образом формирование комплексов хитозан-факторы свертывания крови. Она способствует ускоренному процессу остановки кровотечений при венозных - в сроки от 25 до 40 с, и артериальных – до 1,5 мин. При этом следует отметить, что при нанесении геля достигается полное закрытие раны, с последующим формированием на ее поверхности воздухопроницаемой пленки, выполняющей роль искусственной кожи. Композиция может быть выполнена в различных модификациях – гель, пленка, губка. Бактерицидный эффект композиции достигался введением в систему наночастиц серебра со средними размерами ~8 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-13-00342).

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА В Mo-ЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ

Арапова М.В., Брагина О.А., Гуськов Р.Д., Немудрый А.П.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
e-mail: arapova@solid.nsc.ru

Стремление к увеличению эффективности и экологичности современных промышленных процессов привело к существенному прогрессу в области разработки каталитических мембранных реакторов (КМР), в том числе, для окислительной конверсии углеводородов. Традиционно используемые в приложениях твердооксидных топливных элементов и кислород-проницаемых мембран оксиды с активным решеточным кислородом способны не только селективно проводить кислород из воздуха в зону реакции, но и участвовать в каталитическом процессе парциального окисления или окислительного дегидрирования, непосредственно определяя селективность и глубину протекания процесса. В качестве таких оксидов широко известны ферриты стронция со структурой перовскита, однако их применение ограничено в связи со склонностью к фазовому переходу в рабочих условиях КМР с существенной потерей транспортных и прочностных характеристик. Допирование таких оксидов высокозарядными катионами приводит к повышению устойчивости в рабочих условиях с сохранением стабильного кислородного транспорта. Данная работа сосредоточена на изучении фазовой стабильности, а также параметров кислородного транспорта феррита стронция, допированного молибденом $\text{SrFe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, как перспективного материала КМР дегидрирования этана.

По данным РФА, полученный твердофазным методом $\text{SrFe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ обладает структурой кубического перовскита. На основании экспериментов по изучению квазиравновесного выделения кислорода методом релаксации парциального давления кислорода были получены фазовые диаграммы (Рис.1), свидетельствующие об изменении кислородной нестехиометрии перовскита от 2.74 до 2.86 в диапазоне температур 600-900°C без фазового перехода.

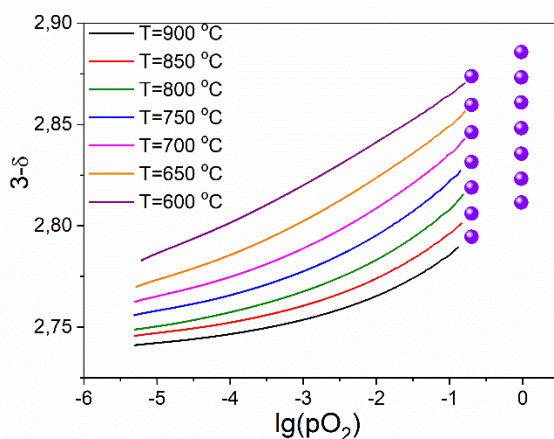


Рис. 1. Фазовые диаграммы $\text{SrFe}_{0.85}\text{Mo}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-00130).

Эксперименты по изучению кинетики выделения кислорода из структуры оксида с последующим анализом результатов с использованием ранее разработанной модели [1] показали высокие значения констант скорости поверхностного обмена и объемной диффузии кислорода, что позволяет рассматривать данный состав как крайне перспективный для использования в КМР конверсии углеводородов.

[1] Chizhik S.A., Popov M.P. et al. // Chemical Engineering Journal. 2022.V. 450, 137970.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ ОКСИДАХ В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ

Брагина О.А., Арапова М.В., Гуськов Р.Д., Немудрый А.П.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128
e-mail: bragina@solid.nsc.ru

Нестехиометрические оксиды со структурой перовскита являются перспективными материалами для создания кислород-проницаемых мембран, применяемых в каталитических мембранных реакторах парциального окисления углеводородов. Мембранные материалы должны обладать высокой кислородной проницаемостью, химической и фазовой стабильностью в восстановительных условиях [1]. Ранее было показано, что допирование ферритов и кобальтитов стронция высокозарядными катионами позволяет повысить химическую стабильность, уменьшить деградацию материалов в атмосфере CO_2 при сохранении высоких транспортных характеристик [2].

Целью работы являлось исследование кислородной нестехиометрии ферритов стронция, допированных вольфрамом, в зависимости от температуры и парциального давления для получения детальной фазовой диаграммы « $3-\delta - \lg p\text{O}_2 - T$ » и расчета термодинамических параметров.

Полученные керамическим методом $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ оксиды были исследованы с помощью методов рентгенофазового анализа, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии. Фазовые диаграммы (рис. 1) были получены непрерывной регистрацией зависимости кислородной стехиометрии « $3-\delta$ » от парциального давления кислорода $p\text{O}_2$ в изотермическом режиме в интервале температур 650 – 850°C. Используя непрерывные зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода, проведены расчеты термодинамических параметров.

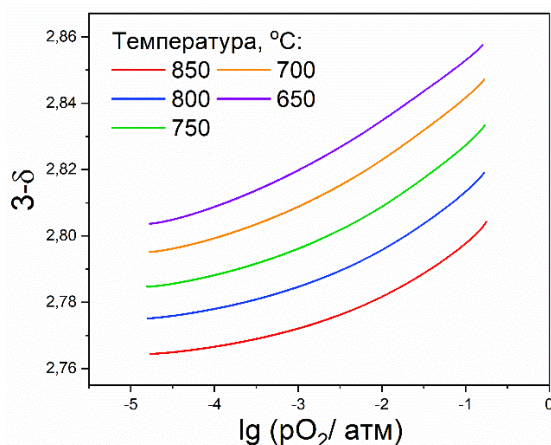


Рис. 1. Равновесные диаграммы « $3-\delta - \lg(p\text{O}_2) - T$ » для SFW10 оксида, рассчитанные из экспериментальных данных, полученных при $p\text{O}_2 = 0.21$ атм

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-00130).

[1] Balachandran U., Dusek J.T., Maiya P.S., Ma B., Mieville R.L., Kleefish M.S., Udovich C.A. // Catal. Today. 1997. V. 36. P. 265-272.

[2] Belenkaya I.V., Bragina O.A., Nemudry A.P. // Chapter in Advanced Nanomaterials for Catalysis and Energy 1st Edition Synthesis, Characterization and Applications. Elsevier. 2018. P. 515-550.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{HfO}_2:\text{Gd}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Виноградова В.О., Злобин В.В., Бугров А.Н., Альмяшева О.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022
e-mail: nika-vinograd@mail.ru*

Современные исследования показали перспективность использования наноматериалов на основе HfO_2 в качестве рентгеноконтрастного вещества при КТ-диагностике [1], мишени для локальной радиотерапии при лечении опухолевых заболеваний [2], носителя при адресной доставке лекарств [3]. Однако допирование наночастиц диоксида гафния редкоземельными элементами позволяет значительно расширить возможности его применения. Так, например, введение гадолия и европия в матрицу HfO_2 приводит к появлению фото- и магниточувствительности у такого материала [4]. Предел растворимости редкоземельных элементов (РЗЭ) в структуре диоксида гафния, процессы образования и роста наночастиц HfO_2 , их функциональные характеристики в значительной степени определяются методом и параметрами синтеза.

В связи с чем представляет интерес исследование процесса формирования наноразмерного диоксида гафния, допированного РЗЭ в гидротермальных условиях, а также влияния параметров синтеза на характеристики получаемых наночастиц.

Исходный $\text{HfO}(\text{OH})_2$ был получен осаждением из раствора оксохлорида гафния при помощи водного раствора аммиака. Порошки оксогидроксида гафния подвергали гидротермальной дегидратации в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами. В качестве среды гидротермального синтеза использовали дистиллированную воду, температура и давление составляли 250°C и 70 МПа, соответственно, продолжительность изотермической выдержки варьировалась в широком интервале от 1 до 24 ч. Наночастицы $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3/\text{Eu}_2\text{O}_3$ получали в ходе гидротермальной обработки ($T = 250^\circ\text{C}$, $P = 70$ МПа) смесей гидроксидов соответствующих металлов, предварительно соосажденных из растворов оксохлорида гафния и хлоридов/нитратов редкоземельных элементов с помощью водного раствора аммиака. Размерные, морфологические, поверхностные и люминесцентные характеристики синтезированных наночастиц исследовали комплексом методов физико-химического анализа.

В ходе исследования было показано, что допирование наночастиц HfO_2 редкоземельными элементами приводит к стабилизации его кубической полиморфной модификации, и снижению скорости кристаллизации в системе $\text{HfO}_2\text{-H}_2\text{O}$ в гидротермальных условиях. При этом доля кубического HfO_2 определяется содержанием РЗЭ в исходной композиции и практически не меняется с увеличением продолжительности синтеза.

Показано, что характер спектров фотолюминесценции $\text{HfO}_2:\text{Eu}^{3+}$ зависит от локального окружения и пространственного расположения ионов в матрице HfO_2 .

[1] McGinnity T. L., Dominguez O., Curtis T. E. et al. // The Royal Society of Chemistry. 2016. № 8 (28). P. 13627-13637.

[2] Bonvalot S., Pechoux C., Baere T. et al. // Clinical Cancer Research. 2017. № 23. P. 908–917.

[3] Zhang Y., Campbell S. A., Karthikeyan S. // Biomedical Microdevices. 2018. № 20.

[4] Gerken L., Keevend K., Zhang Y. et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. №11. P. 437–448.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ
В СИСТЕМАХ Pr-M-Me-O (M = Sr, Ba; Me = Co, Fe)**

Волкова Н.Е., Власова М.А., Давыдова М.В., Черепанов В.А.
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: nadezhda.volkova@urfu.ru

Обширный класс сложных оксидов, каковым являются кобальтиты и ферриты редкоземельных металлов, представляет собой основу многих материалов с удачным сочетанием электрических, магнитных и каталитических свойств. Данные материалы используются в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран. Для успешной эксплуатации данных соединений необходимы знания о кристаллической структуре и физико-химических свойствах соединений.

Целью настоящей работы явились изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системах Pr-M-Me-O (M = Sr, Ba; Me = Co, Fe).

Согласно данным РФА установлено, что в системах Pr-M-Me-O (M = Sr, Ba; Me = Co, Fe) образуются ряд сложнооксидных фаз, относящихся к гомологическому ряду Раддлсдена-Поппера. Кроме того, в системах Pr-Ba-Me-O (Me = Co, Fe) зафиксировано образование оксидов $\text{PrBa}_3\text{Me}_2\text{O}_{7.5}$ с гексагональной структурой (пр. гр. $R\bar{6}3mc$).

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Дополнительно было исследовано влияние температуры на структуру твердых растворов состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$.

Кислородная нестехиометрия, термическое расширение и электрофизические свойства индивидуальных соединений систем Pr-M-Me-O (M = Sr, Ba; Me = Co, Fe) изучены в широком диапазоне температур и парциального давления кислорода.

Показано, что кислородная нестехиометрия δ уменьшается с ростом содержания празеодима в перовскитоподобных оксидах $\text{M}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MeO}_{3-\delta}$. Обмен кислородом между газовой фазой и образцами начинается на воздухе при температуре выше 300°C.

Установлено, что все исследуемые соединения имеют полупроводниковый p-тип проводимости.

Предложены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния Pr-Sr-Me-O (Me = Co, Fe) при 1100°C на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение No. 075-03-2021-051/5) и Программы развития УрФУ «Приоритет 2030».

СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА ФОСФОР-ЗАПОЛНЕННЫХ ОУНТ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Ворфоломеева А.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: vorfolomeeva@niic.nsc.ru

Гибридные материалы на основе фосфора и однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) являются многообещающими кандидатами для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. Синергетический эффект достигается за счет высокой теоретической емкости фосфора – 2596 мАч/г [2] и проводящих свойств углеродной матрицы [3]. Ранее показано, что на емкостные характеристики влияет только фосфор, инкапсулированный во внутренних каналах ОУНТ и защищенный таким образом от внешнего воздействия [1]. Содержание инкапсулированного фосфора в материале, а также его доступность для взаимодействия с литием являются основными факторами, влияющими на удельную емкость.

В нашей работе были использованы коммерческие ОУНТ (OCSiAl), которые модифицировали с целью укорочения спутанных пучков и протяженных нанотрубок и создания вакансионных дефектов в углеродных стенках. Первый использованный подход представляет собой ультразвуковую обработку. Для этого исходные ОУНТ помещались в стакан с водой и подвергались сначала обработке в ультразвуковой ванне, а затем направленному воздействию ультразвуковым щупом (образец уз-ОУНТ). При этом возникают локальные участки с повышенной температурой и давлением, позволяющими разделить и укоротить нанотрубки. Второй способ заключается в последовательной химической обработке азотной кислотой, смесью азотной и серной кислот, раствором щелочи и последующим отжигом в атмосфере аргона (образец о-ОУНТ). Такая процедура позволяет дополнительно функционализировать стенки ОУНТ кислород-содержащими группами, которые затем удаляются с образованием вакансионных дефектов.

Заполнение предварительно модифицированных ОУНТ проводили методом испарения-конденсации в вакуумированной ампуле при 800°C. Осажденный на поверхности ОУНТ фосфор удаляли промывкой в растворе NaOH. Содержание фосфора в образцах без предварительно обработки P@ОУНТ, после ультразвуковой обработки P@уз-ОУНТ и после кислотной обработки P@о-ОУНТ составило 8, 14 и 11 ат%, соответственно, по данным РФЭС, при этом элементарного фосфора было более 60%.

Исследование полученных материалов в качестве анодов ЛИА показало увеличение емкости практически в два раза для предварительно обработанных уз-ОУНТ (448 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г) и о-ОУНТ (430 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г) по сравнению с исходными ОУНТ (245 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г). Такое увеличение емкости связано с укорочением каналов ОУНТ и созданием локальных дефектов, способствующих лучшему накоплению лития. Заполнение фосфором этих нанотрубок позволило достичь емкости 609, 760 и 725 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г для образцов P@ОУНТ, P@уз-ОУНТ и P@о-ОУНТ, соответственно, за счет обратимой реакции взаимодействия лития с фосфором.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00219).

[1] Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Asanov I.P. et al. // *Nanomaterials*. 2023. P. 153.

[2] Marino C., Boulet L., Gaveau P. et al // *J. Mater. Chem*. 2012. P. 22713–22720.

[3] A. N. Khlobystov // *ACS Nano*. 2011. P. 9306–9312.

СОКРИСТАЛЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО 1D ПОЛИМЕРА С КЛАСТЕРНЫМИ ЯДРАМИ $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6]$ С ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ

^{1,2}Горбачук Е.В., ³Петров П.А., ³Михайлов М.А., ³Сухих Т.С., ²Габдухлаев М.Н.,
¹Губайдуллин А.Т., ^{2,3}Соколов М.Н., ^{1,2}Яхваров Д.Г.

¹ИОФХ им. А. Е. Арбузова, ул. Арбузова 8, Казань, 420088

²КФУ, Химический институт им. А.М. Бутлерова, ул. Кремлёвская 18, Казань, 420008

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

e-mail: gorbachuk__elena@mail.ru

Одномерные координационные полимеры представляют интерес благодаря своим магнитным, электрическим, механическим и оптическим свойствам [1]. По сравнению с 2D-листами и 3D-сетчатыми структурами, химия «гость-хозяин» 1D-координационных полимеров на данный момент мало изучена.

В настоящей работе мы впервые показали одностадийный синтез сокристаллов 1D неорганического полимера, образованного кластерными ядрами $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6]$, с третичными фосфинами из группы катализаторов Бухвальда: XPhos (2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-три-изо-пропил-1,1'-бифенил) и SPhos (2-дициклогексилфосфино-2',6'-диметокси-1,1'-дифенил) в тетрагидрофуране и 1,4-диоксане, которые использовались в реакциях в качестве растворителей. Ранее кластерная соль $\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6$ проявила себя в реакциях с XPh_3 , где X = Sb, As, P, с образованием комплексов $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6(\text{XPh}_3)_3]$, в которых атомы рения связаны с атомами X [2]. Полученные в данной работе кристаллические структуры можно отнести к квазиинтеркалятам, так как они состоят из одномерных цепей $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6]_n$ и нескоординированных молекул гостей: XPhos, SPhos, ТГФ и диоксана. Молекулы-гости интеркалированы между слоями $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6]_n$ при помощи C–H...Br и C–H...S взаимодействия (рисунки 1).

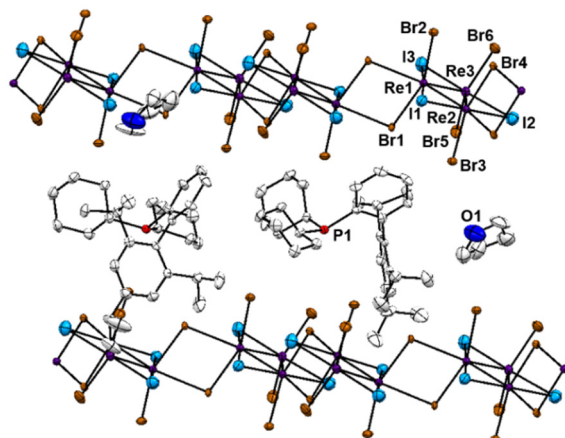


Рис. 1. Структура сокристалла $[\text{Re}_3\text{I}_3\text{Br}_6]_n$ -XPhos в кристалле.

Методом совмещенной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что температура разложения соединений включения заметно выше, чем у исходного хозяина и выше, чем температура плавления фосфинов. Аналогично полученные сокристаллы прочно удерживают включенные органические растворители. Таким образом, нами впервые получен сокристалл галогенидов рения с органическими и элементоорганическими гостями со структурой близкой к структуре интеркалята.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ Российской Федерации («проект НШ № 4078.2022.1.3»).

[1] Chen C. T., Suslick K. S. // Coord. Chem. Rev. 1993. 128. 293-322.

[2] Mikhaylov M. A., Sukhikh T. S., Kompankov N. B., Sokolov M. N. // Polyhedron 2023. 234. 116326.

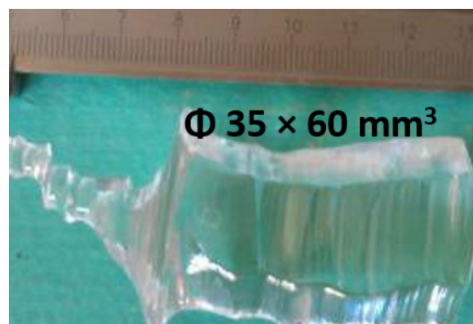
**ВЫРАЩИВАНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$
НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО**^{1,2}Григорьева В.Д., ¹Шлегель В.Н.¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

e-mail: grigoryeva@niic.nsc.ru

Полагается, что большая часть материи в нашей Вселенной состоит из небарионной темной материи [1]. Слабо взаимодействующие массивные частицы (WIMP) являются одним из наиболее вероятных кандидатов в темную материю, основываясь на космологических и суперсимметричных моделях [2]. WIMP могут быть обнаружены напрямую путем измерения энергии отдачи от ядра-мишени при столкновениях WIMP с ядрами в материале мишени [3].

Для достижения высокой чувствительности к редким событиям используются методы обнаружения, различающие чрезвычайно редкие сигналы от значительного радиоактивного фона, одним из которых является криогенный метод фононного сцинтилляционного детектора, который может различать γ/e -фоны от сигналов ядерной отдачи [4]. В рамках проекта AMoRE была проведена серия экспериментов по регистрации редких событий с использованием сцинтилляционного кристалла CaMoO_4 . В данной работе мы исследовали возможность создания сцинтилляционного детектора редких редких событий на основе кристалла дивольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Преимуществами этого сцинтиллятора являются относительно низкая температура кристаллизации (730°C), отсутствие радиоактивных изотопов у катиона, наличие разработанных методов очистки оксида молибдена и карбоната натрия. Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ромбическая, пространственная группа *Smca* и состоит из цепочек октаэдров $[\text{WO}_6]^{6-}$ и тетраэдров $[\text{WO}_4]^{2-}$ [5].

В качестве прекурсоров для выращивания кристаллов $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ использовались карбонат натрия Na_2CO_3 маркировки ОСЧ и глубоко очищенный оксид вольфрама WO_3 . Исходная загрузка $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ получалась методом твердофазного синтеза в диапазоне температур $350\text{--}450^\circ\text{C}$ в том же платиновом тигле, в котором проводился рост кристаллов. Кристаллы выращивались низкоградиентным методом Чохральского, разработанным в ИНХ СО РАН для получения крупных монокристаллов высокого оптического качества. Для получения визуально бездефектных монокристаллов были изготовлены ориентированные вдоль направления $[001]$ затравки, поскольку в этом направлении значение критерия Джексона для $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ максимально. В ходе работы были получены монокристаллы $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ длиной 60 мм, ~ 35 мм в диаметре.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-79-00070).

- [1] J. L. Feng // Annu. Rev. Astron. Astr. 2010. V. 48. № 495.
- [2] Gianfranco Bertone // NATURE. 2010. V. 468. № 389.
- [3] Maxim Pospelov et al. // Phys. Rev. D. 2014. V. 89. № 05508.
- [4] J.H. Lee et al. // Nuclear Instrum. Meth. A. 2015. V. 782. № 133.
- [6] WEI Qin-Hua et al. // Chin. Phys. Lett. 2011. V. 28. № 118104.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СОДОПИРОВАННОГО LaInO_3

^{1,2}Егорова А.В., ^{1,2}Белова К.Г., ¹Пачина С.П., ^{1,2}Анимица И.Е.

¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, 620002

²ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, 620990

e-mail: OAV-hn@yandex.ru

Перовскит LaInO_3 является перспективной матрицей для синтеза новых электролитных материалов с высокой кислород-ионной или протонной проводимостью. Этот сложный оксид толерантен к различного рода добавкам, но обладает низкой проводимостью. Твердые растворы с замещением лантана на стронций проявляют достаточно высокие значения проводимости, однако они ограничены составом $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{InO}_{2.95}$, т.е. в данных составах реализуется невысокий уровень кислородного дефицита [1, 2]. Однако его увеличение может положительно сказаться на электрических свойствах, поэтому в данной работе исследована электропроводность содопированных твёрдых растворов на его основе.

В качестве допанта В-подрешётки нами были выбраны ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . Варьирование содержания двухвалентного металла в В-подрешётке должно создавать большее количество вакансий, что и должно положительно влиять на проводимость.

В результате исследований установлены области гомогенности твердых растворов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2.95-0.5x}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{In}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{2.95-0.5y}$. Оба ряда твердых растворов кристаллизуются в ромбической симметрии с пространственной группой $Pnma$. Объем элементарных ячеек при допировании изменялся соответственно соотношению радиусов исходного и вводимого ионов – при введении кальция происходило расширение ячейки, при введении магния – сжатие.

Проводимость твердых растворов имеет смешанный ионно-электронный характер. Ионная проводимость в сухой атмосфере определяется переносом ионов кислорода. Во влажной атмосфере появляется дополнительный ионный вклад – протонный. Кислород-ионный перенос в твердых растворах составляет ~40 % при высоких температурах ($T > 700^\circ\text{C}$) и возрастает до значений >80 % при снижении температуры. Для всех исследуемых образцов, кроме номинально комплектного по кислороду индата лантана, во влажной атмосфере ионная составляющая проводимости существенно возрастает за счет появления дополнительного протонного вклада. Во влажной атмосфере при температурах ниже 600°C твердые растворы становятся преимущественно протонными проводниками. Содопирование индата лантана LaInO_3 приводит к значимому увеличению электропроводности за счет роста кислород-ионной проводимости, что связано как с увеличением кислородного дефицита, так и с изменениями в подвижности кислорода при изменении объема ячейки.

[1] Ruiz-Trejo E., Tavizo'n G. и др. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. P. 515–521.

[2] He H., Huang X., Chen L. // Solid State Ionics. 2000. V. 130. P. 183–193.

**ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ПРОВОДИМОСТЬ
СОДОПИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ LaScO₃**^{1,2}Егорова А.В., ^{1,2}Белова К.Г., ^{1,2}Тарасова Н.А., ^{1,2}Анимица И.Е.¹Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, 620002²ИВТЭ УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20, 620990

e-mail: OAV-hn@yandex.ru

Разработка новых сложнооксидных соединений с заданными свойствами для их дальнейшего практического применения в различных электрохимических устройствах является одной из приоритетных задач современного неорганического материаловедения. Основные требования для использования таких соединений на основе оксидных систем – это высокая ионная (O²⁻ или H⁺) проводимость и химическая стойкость в широком интервале pO₂, pH₂O, pCO₂. Соединения со структурой типа перовскита в этом отношении привлекают значительный интерес. Так как химическую нестойкость перовскитов A²⁺B⁴⁺O₃ по отношению к кислотным газам связывают с присутствием в составе щелочноземельных металлов [1], то перовскиты с общей формулой A³⁺B³⁺O₃ являются перспективными объектами для исследований [2–4]. Открытие высокой ионной проводимости в содопированном по 10 мол% ионами Sr²⁺/Mg²⁺ галлате лантана, побудило исследователей к применению этой стратегии замещения к другим перовскитам LaMeO₃.

Среди перовскитов с трехзарядными катионами в составе важное место занимает скандат лантана. Проводимость исходного LaScO₃ крайне низкая, и составляет даже при 900°C приблизительно 10⁻⁵ См/см. Однако при соответствующем уровне замещения перовскит LaScO₃ обладает комбинированной высокой кислородно-ионной и протонной проводимостью. В сухом воздухе атмосфере акцепторнодопированные скандаты являются смешанными кислородно-ионными и дырочными проводниками. А при повышении влажности в измерительной ячейке общая электропроводность может быть усилена за счет появления подвижных протонных дефектов. Протонные дефекты возникают в результате включения молекул воды в кислородные вакансии и образования OH⁻-групп. Дальнейшая модификация этой фазы путем содопирования в обе катионные подрешетки может открыть путь к созданию новых проводников.

В настоящей работе проведено изо- и гетеровалентное замещение обеих катионных подрешеток LaScO₃. Исследована возможность их синтеза по стандартной керамической технологии, уточнена структура полученных сложных оксидов. Методами ТГ-ДСК-МС исследованы процессы гидратации.

Методом электрохимического импеданса получены температурные зависимости общей электропроводности в интервале температур 300–1000°C в атмосферах сухих (pH₂O = 3·10⁻⁵ атм) и влажных (pH₂O = 2·10⁻² атм) воздуха и аргона. Введение допанта – оказало положительное влияние на электрические характеристики, за счет появления дополнительного кислородного дефицита. В ходе работы определены наиболее перспективные пути содопирования. Установлено влияние смены влажности на электрические свойства полученных содопированных материалов на основе LaScO₃.

[1] Somekawa T., Matsuzaki Y., *et al.* // Int J Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 16722–16730.

[2] Kumar B.V.N., Samuel T., Bevara S., *et al.* // Chim Techno Acta. 2022. V. 9. P. 3–9.

[3] Okuyama Y., Kozai T., Ikeda S., *et al.* // Electrochim Acta. 2014. V. 125. P. 443–449.

[4] Filonova E., Medvedev D. // Nanomaterials. 2022. V. 12.

СИНТЕЗ ПЛЕНОК TiSiN МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Суляева В.С., Ермакова Е.Н.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: ermakova@niic.nsc.ru

Покрытие нитрида титана, благодаря его эстетическим и защитным свойствам, широко востребовано в различных областях науки и техники. Введение дополнительных элементов в состав покрытия, таких как кремний, хром, алюминий, позволяет значительно повысить его эксплуатационные характеристики, обеспечивая высокую термическую и окислительную стабильность и коррозионную стойкость наряду с высокой твердостью. Введение аморфизирующих добавок (SiN_x , C, B) препятствует образованию столбчатой структуры за счет образования аморфных прослоек между кристаллитами нитридной фазы. Для получения таких покрытий используются различные методы осаждения, среди которых можно выделить метод магнетронного распыления. В пленках, полученных в данном процессе, отсутствуют включения капельной фазы, значительно снижающие функциональные свойства. Скорости осаждения слоев при этом сравнимы методом дугового испарения.

В данной работе осаждение слоев TiSiN проводили методом реактивного ВЧ-магнетронного распыления. В качестве катода была использована мишень TiSi смешанного состава с содержанием кремния 10%. Аргон был использован для распыления мишени, реактивным газом для осаждения нитридных пленок выступал азот. Физико-химическая характеристика образцов комплексом методов показала, что пленки содержат в своем составе элементы Ti, Si, N, а также O в качестве примеси, однородно распределенные по площади образцов. Введение азота в состав исходной газовой смеси уже на уровне 10% приводит к активному внедрению азота в пленки, состав которой характеризуется формулой $\text{Ti}_{0.33}\text{Si}_{0.11}\text{N}_{0.46}\text{O}_{0.11}$. При дальнейшем увеличении потока N_2 в реакционной камере наблюдалось плавное возрастание содержания азота в пленке. Совокупность данных рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило установить, что в пленках содержатся слабокристаллизованные частицы нитрида титана, в то время как кремний присутствует в форме аморфной фазы нитрида кремния. При отжиге образцов в вакууме при температуре 500°C в течение 1 часа наблюдалось значительное сужение рефлекса TiN(100) при увеличении его интенсивности, что указывает на возрастание кристалличности образца. Исследование морфологии поверхности образцов показало, что на поверхности имеются округлые зёрна размером 50-200 нм. Пленка равномерно покрывает подложку, повторяя ее форму вне зависимости от шероховатости подложки. Механические свойства пленок были охарактеризованы методом наноиндентирования. Для проведения экспериментов были синтезированы образцы TiSiN толщиной 1,4 мкм. Исследования показали, что с увеличением азота в составе исходной смеси наблюдается повышение твердости пленок до 31,4 ГПа. Данное изменение, вероятно, обусловлено снижением доли аморфной фазы и формированием фазы TiN с высокими механическими свойствами.

Авторы благодарны Российскому научному фонду за финансовую поддержку по гранту № 22-79-00173.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИЭФИРОВ

Зайцев С.Д., Смирнова Л.А., Леднев И.Р., Болховская Т.Д., Маркин А.В.
*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022
e-mail: szay@inbox.ru*

Создание новых полимерных материалов для биомедицины является одной из актуальных проблем современной науки о полимерах. Необходимость разработки новых биосовместимых, биodeградируемых композиций обусловлена, с одной стороны, существующим высоким спросом на них для различных сфер деятельности и, прежде всего, регенеративной медицины и тканевой инженерии, с другой – возрастающим комплексом требований: пролиферативная активность, контролируемая биodeградация, необходимые физико-химические свойства, бактерицидность, химический состав, надмолекулярная структура и топография поверхности. Наряду с указанными свойствами, в рамках современных тенденции перехода к персонализированной медицине, стоит проблема получения термопластичных композиций для изделий индивидуальной формы методами аддитивных технологий (3D-печать). В работе получены однородные термопластичные композиции на основе хитозана и биоразлагаемых полиэфиров (полилактид, поликапролактон) – смесевые и привитые сополимеры. Образцы характеризуются высокими механическими свойствами (предел прочности при разрыве до 70 МПа, при относительном удлинении при разрыве 25-30%) и биосовместимостью. Теплофизические свойства образцов исходного и модифицированного хитозана изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC204F1 Phoenix (Netzsch Gerätebau, Germany) в области температур 298-400 К. Эти данные необходимы для выявления оптимальных условий формования изделий из композиций на основе хитозана и полиэфиров методом FDM. На рис. 1 приведена фотография тестового образца хитозан – полилактид – поликапролактон состава 1:1:1 (по массе), напечатанного методом FDM.



Рис. 1. Фотография образца хитозан – полилактид – поликапролактон состава 1:1:1 (по массе), напечатанного методом FDM.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-13-00342).

**СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
В СИСТЕМЕ Al_2O_3 – Cr_2O_3 МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ.
РОЛЬ ТОПЛИВА**

Медведева А.Д., Голубева А.И., Вавилова В.Д., Изотова С.Г.
СПбГТИ (ТУ), просп. Московский, 24-26/49, Санкт-Петербург, 190013
e-mail: izotovasv@gmail.com

Катализаторы на основе оксида хрома эффективны в реакциях дегидрирования легких алканов, полимеризации этилена, на основе оксида алюминия - в реакциях дегидратации спиртов, изомеризации олефинов, разложения сероводорода. Синтез композиционных оксидных материалов в системе Al_2O_3 – Cr_2O_3 представляется перспективным в практическом плане с целью усиления каталитических свойств, с одной стороны, а использование различного вида топлива имеет теоретический интерес для изучения особенностей синтеза и физико-химических свойств синтезируемых материалов, с другой.

В работе методом самораспространяющегося горения из $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с добавлением топлива (Т): глицина, мочевины или винной кислоты выполнен синтез композиционных оксидных материалов, взятых в мольном соотношении нитрата металла (N) к топливу N/T 1/2, 1/1, 2/1; мольное отношение Al к Cr варьировали 1/0, 3/1, 1/1, 1/3, 0/1. Газообразными продуктами реакции с глицином и мочевиной были N_2 , H_2O , CO_2 . Синтез с винной кислотой шел с видимыми затруднениями, через образование геля, застывание которого сопровождалось интенсивным выделением бурого газа NO_2 . В ходе синтеза с винной кислотой выполнен *in situ* отбор проб из реакционной среды в момент образования геля и в момент начала выделения бурого газа.

Все образцы, в том числе, отобранные *in situ*, охарактеризованы методами рентгенодифрактометрии (Rigaku Corporation, SmartLab 3), ИК-Фурье-спектроскопии (спектрометр ИК-Фурье Shimadzu, IRTracer-100), СЭМ (TESCAN, VEGA 3 SBH), выполнен элементный анализ, измерены спектры комбинационного рассеяния.

Рентгенодифрактометрические данные и морфология образцов свидетельствуют о постепенном переходе от кристаллических образцов к рентгеноаморфным при увеличении содержания Al в реакционной смеси. Степень кристалличности зависит вида топлива. При синтезе с глицином кристаллическими были образцы только при соотношении Al/Cr 0/1 и 1/3, напротив, с мочевиной – аморфными только образцы без содержания Cr. Смещение положения пиков фазы ромбоэдрического оксида Cr в сторону больших значений 2θ при увеличении содержания Al в среде, по всей видимости, свидетельствует о формировании твердых растворов замещения Al и Cr. В случае с винной кислотой фаза ромбоэдрического оксида Al обнаружена при соотношениях Al/Cr 3/1 и 1/1 и ромбоэдрического оксида Cr при соотношениях Al:Cr 1/1 и 1/3. Размеры кристаллитов оценены в интервале 39-78 нм.

Выполнено отнесение ИК-спектров. Определены значения характеристических колебаний оксидов Al и Cr. Изменение интенсивности пиков и смещение их положения при изменении содержания Al и Cr подтверждает предположение о формировании твердых растворов. ИК спектры образцов *in situ* свидетельствуют, что интенсивность пиков, отвечающих колебаниям непрореагировавших NO_3^- групп, колебаниям воды и CO_3^- групп, образующихся на поверхности оксидов вследствие адсорбции CO_2 из воздуха, снижается вследствие удаления газообразных продуктов с поверхности в ходе реакции. Отмечено изменение поверхностного состава от соотношения Al/Cr, по всей видимости, вследствие разных адсорбционных свойств оксидов Al, Cr и их композиций.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$

¹Кириллова С.А., ²Панчук В.В., ²Семенов В.Г., ¹Альмяшева О.В.

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5ф, Санкт-Петербург, 197022

²СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034

e-mail: refractory-sveta@mail.ru

Проведение систематических исследований влияния параметров синтеза на особенности формирования нанокристаллов в системе $\text{FeO}_x\text{--ZrO}_2$ (где $x = 1.33\text{--}1.5$), их строение, размер и морфологию имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Интерес к изучению процессов образования смешанных нанокристаллов обусловлен отсутствием согласованной физико-химической теории, объясняющей аномально высокую растворимость компонентов при образовании нанокристаллических твердых растворов, не характерную для кристаллов микронных размеров; взаимное влияние компонентов системы на процессы фазообразования; формирование наночастиц со структурой типа «ядро-оболочка». Создание функциональных материалов, в том числе с упорядоченной структурой, на основе данной системы требует привлечения информации о фазовых равновесиях и добавляет новый уровень в информационное поле фазовых равновесий – дисперсность системы.

Композиции на основе системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ получали методами: 1) совместного осаждения гидроксидов железа и циркония из водных растворов их солей с последующей гидротермальной обработкой в диапазоне $t = 160\text{--}240^\circ\text{C}$ и продолжительности изотермической выдержки 0.5–24 ч; 2) твердофазного синтеза предварительно полученных наночастиц ZrO_2 и Fe_2O_3 ; 3) при использовании метода горения растворов (топливо глицин и мочевины) с последующей термообработкой рентгеноаморфных продуктов горения в интервале температур $500\text{--}1200^\circ\text{C}$ от 30 мин. до 2 ч.

Выполнен физико-химический анализ полученных образцов методами СЭМ/РСМА и рентгеновской дифрактометрии, а также выполнено комплексное исследование изучаемых образцов методами ДСК/ТГ, мёссбауэровской спектроскопии.

В результате исследования процессов образования нанокристаллов определена роль химических, структурных и размерных факторов в формировании смешанных нанокристаллов. Определены границы существования твердых растворов в зависимости от условий синтеза. Показана возможность формирования в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ наночастиц со строением типа «ядро-оболочка», а также материалов со сложной иерархически организованной пористой структурой. Показано влияние вида топлива на процесс горения и соответственно на фазовый состав, размер кристаллитов, морфологию, площадь поверхности, степень и природу агломерации наночастиц, а также на фазообразование в системе при дальнейшей термообработке.

Полученные композиты перспективны при использовании их в качестве материалов с развитой поверхностью (сорбентов, катализаторов и их носителей), а также в качестве прекурсоров для синтеза функциональных керамических материалов.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за внимание к работе и помощь в интерпретации результатов.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$**

^{1,2}Кириллова С.А., ¹Юрченко Д.А., ^{2,3}Тимчук А.В., ¹Синельщикова О.Ю.,
¹Уголков В.Л., ⁴Князян Н.Б., ⁴Манукян Г.Г., ^{1,2,3}Альмяшев В.И., ^{1,5}Столярова В.Л.
¹ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034
²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5ф, Санкт-Петербург, 197022
³ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Копорское шоссе, 72,
г. Сосновый Бор, Ленинградская область, 188540
⁴ИОНХ НАН РА, ул. Аргутяна 2-ой пер., 10, г. Ереван, 0051
⁵СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: refractory-sveta@mail.ru

Стеклокристаллические материалы на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ представляют значительный интерес для оптической промышленности и медицинского применения. Экспериментальное исследование фазовых равновесий в этой системе выполнено в [1]. Определена тройная инвариантная точка, соответствующая температуре 1978 ± 5 К и составу, содержащему $0.72\text{Al}_2\text{O}_3:0.16\text{SiO}_2:0.12\text{ZrO}_2$, в мольных долях, уточнены границы фазовых областей и построены проекции поверхности ликвидуса. Моделирование фазовых равновесий в данной системе до температуры 2550 К с использованием базы данных NUCLEA и привлечением кода GEMINI2 выполнено в работе [2]. Проведен также анализ фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при сопоставлении с соответствующими бинарными системами [2].

Принимая во внимание информацию, полученную ранее [1, 2], в настоящей работе уточнены фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ в наименее изученных концентрационных областях. Исследуемые образцы системы получены методом твердофазного синтеза. Элементный состав образцов определен методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3, оснащенный микрозондовой системой Oxford Instruments PentaFET X-Act. Фазовый состав изученных образцов был идентифицирован методом рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku SmartLab 3. Обнаружены фазы на основе трех полиморфных модификаций ZrO_2 , кристобалита, кварца, корунда, циркона и муллита. Проведены исследования методами дифференциально-сканирующей калориметрии, дифференциально-термического анализа и термогравиметрии на установке NETZSCH STA 429 CD. Получены данные о температурной зависимости теплоемкости образцов исследуемой системы в широком температурном интервале, о теплотах и температурах фазовых переходов в интервале температур до 2073 К. Впервые методом визуального политермического анализа на высокотемпературном микроскопе конструкции Н.А. Торопова определены температуры солидуса и ликвидуса для серии образцов системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, позволяющие уточнить и расширить физико-химическое описание фазовых равновесий в изученной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-05013 РФФИ-КН Республики Армения).

В работе использовано оборудование инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

[1] Greca M.C., Emiliano J., Segadães A.M. //J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9, No. 4.P. 271–283.

[2] Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashv V.I., Stolyarova V.L. //Glass Phys. Chem. 2021. V. 47, No. 5. P. 417–426.

**ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ «МЯГКОЙ» ХИМИИ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO-MnO}_2$**

¹Клейменов К.А., ²Абиев Р.Ш., ^{1,2}Альмяшева О.В.

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

²ФТИ РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021

e-mail: almjasheva@mail.ru

Наноструктурные материалы широко используются для создания солнечных элементов нового поколения, поскольку позволяют создавать высокоэффективные и недорогие устройства, перспективные для массового производства.

В последнее десятилетие многочисленные исследования в области солнечной фотовольтаики были сосредоточены на разработке перовскитных солнечных элементов.

В элементах такого типа в качестве светопоглощающего слоя, который наносится на поверхность наноструктурированного электронно-транспортного слоя, используется органо-неорганический гибридный материал с перовскитоподобной структурой ABX_3 (A – $\text{CH}_3\text{NH}^{+3}$, $\text{HC}(\text{NH}_2)^{+2}$, B – Pb^{2+} , Sn^{2+} , X – I^- , Br^- , Cl^-). Однако такие материалы со структурой перовскита – нестабильны и разрушаются при под воздействием внешних условий. Кроме того, не стоит забывать и о наличии токсичных катионов свинца Pb^{2+} в позиции B перовскитов указанного типа. В связи с этим представляет интерес исследование, направленное на поиск и создание новых экологически чистых и стабильных материалов с перовскитоподобной структурой, с улучшенными функциональными характеристиками.

К перспективным в этом направлении материалам относят неорганические соединения типа $\text{Ln}_2\text{NiMnO}_6$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Lu}$) со структурой двойного перовскита, характеризующиеся узкой запрещенной зоной, большим временем жизни носителя и хорошей стабильностью при повышенных значениях температуры и влажности.

Обеспечить получение наноразмерных порошковых материалов можно, используя методы «мягкой» химии – т.е. методы, в которых процессы фазообразования реализуются при температуре ниже температуры плавления двумерной неавтономной фазы. К таким методам относятся осаждение, золь-гель-метод, гидротермальный синтез и пр.

В работе представлены результаты исследования особенностей формирования нанокристаллического двойного перовскита $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ при соосаждении компонентов системы и последующей термообработке. Для интенсификации процесса перемешивания компонентов, соосаждение проводилось в том числе и в условиях микрореакторного синтеза в реакторе со сталкивающимися струями. Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включавшем рентгенофлуоресцентный анализ, исследования методом порошковой рентгеновской дифракции, сканирующую электронную микроскопию и пр. Показано, что с использованием метода микрореакторного синтеза, даже несмотря на интенсивное перемешивание, приводящее к практически полному исключению пространственного разделения компонентов системы при соосаждении, нанокристаллические фазы переменного состава на основе двойного перовскита $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ без дополнительной термообработки не могут быть получены. Однако следует отметить, что значение температуры термообработки при использовании композиции, полученной методом осаждения с использованием микрореакторного смешения значительно ниже температуры твердофазного взаимодействия.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе, обсуждение результатов и их трактовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-63-47016).

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА

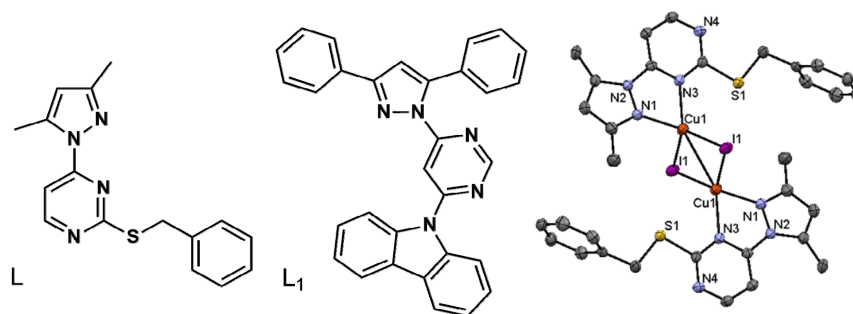
¹Скворцова С.В., ¹Кокина Т.Е., ²Николаенкова Е.Б., ²Кривопапов В.П.,
¹Рахманова М. И., ¹Бушуев М. Б.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НИОХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090

e-mail: s.skvortsova@g.nsu.ru, kokina@niic.nsc.ru

Комплексы меди(I) с N- и S-донорными органическими лигандами составляют один из наиболее важных классов люминесцентных соединений. Фотофизические свойства комплексов меди(I) зависят от молекулярной и кристаллической структуры соединений. Ионы Cu^+ в структуре комплексов, как правило, имеют тетраэдрическое координационное окружение. Комплексы меди(I) люминесцируют в зеленой, желтой, оранжевой и красной областях видимого спектра. Искажение тетраэдрического координационного полиэдра в комплексах меди(I) приводит к смещению излучения в длинноволновую область спектра, включая ближнюю инфракрасную область. Такие соединения интересны для получения новых функциональных материалов.



Синтезированы комплексные соединения меди(I) с производными пиридина: $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{I}_2]$ (**1**) и $[\text{Cu}_2(\text{L}_1)_2\text{I}_2]$ (**2**). Комплексы охарактеризованы физико-химическими методами (элементный анализ, ИК-, электронная и люминесцентная спектроскопия, РФА, РСА). Комплексы **1** и **2** имеют двухъядерное строение. Ион Cu^+ находится в окружении двух атомов N пиридинового и пиразольного циклов бидендантно-циклических лигандов L и L^1 , а также двух мостиковых атомов I. Степень искажения координационного полиэдра характеризует параметр τ_4 , значения которого соответственно равны 0.554 и 0.658 и свидетельствуют о значительном уплощении тетраэдра и тригонально-пирамидальном строении. В структурах комплексов наблюдаются купрофильные взаимодействия, расстояния Cu–Cu составляют 2.856 (для **1**) и 2.532 (для **2**) Å. Изучены фотофизические свойства соединений L и L^1 и комплексов **1** и **2**. Свободный лиганд L демонстрирует двухполосную люминесценцию, зависящую от длины волны возбуждения. Положение максимума полосы эмиссии смещается от 340 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 320$ нм) до 485 нм ($\lambda_{\text{ex}} = 400$ нм). Кинетика затухания люминесценции описывается двухэкспоненциальным приближением ($t_1 = 828$ и 7 нс, $t_2 = 85$ и 99 нс). В спектре эмиссии L^1 наблюдается полоса с $\lambda_{\text{max}} = 380$ нм, $t = 7$ нс. Квантовые выходы люминесценции L и L^1 составляют 10 и 38 % соответственно. Комплексы **1** и **2** обладают однополосной фосфоресценцией в ближней ИК-области ($\lambda_{\text{max}} = 630$ и 665 нм, $t = 1.3$ и 2.6 мкс соответственно). Таким образом, при комплексообразовании происходит значительный батохромный сдвиг максимума полосы эмиссии.

ИЗМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ КАК СПОСОБ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ СТЕКОЛ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коробатова Н.М., Королева О.Н.
Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН,
Россия, 456317, г. Миасс, т. Ильменский заповедник
e-mail: n.korobatova@yandex.ru

Пористые стекла представляют собой отдельный класс наноматериалов, каркас которых образован стеклянным скелетом. Этим обусловлены физические и химические свойства материала. Микроструктура пористых стекол характеризуется наличием сквозных разветвленных каналов. В зависимости от метода синтеза и исходного состава диаметр пор изменяется от нескольких ангстрем до сотен нанометров. Изменения характера пор зависят как от условий синтеза, так и от исходного состава стекол [1, 2].

Целью данной работы было проверить будут ли изменяться характеристики пористых стекол при постепенном замещении оксида кремния оксидом германия. На данный момент, информации об этой взаимосвязи в литературе нет, поэтому работа актуальна и результаты крайне важны для дальнейших исследований. Исходя из литературных данных о пористых щелочных борогерманосиликатных стеклах, были выбраны исходные составы с содержанием оксида германия от 20 мас.% до полного замещения SiO_2 на GeO_2 [3]. Таким образом, в результате исследования необходимо было определить влияние соотношения $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ на структуру исходного стекла и, как следствие, на пористые характеристики материала из него получаемого.

По результатам работы было определено, что замещение оксида кремния оксидом германия в составе исходного стекла оказывает значительное влияние на характеристики получаемого из него пористого материала [4]. Возрастание удельной поверхности и объема пор связаны со структурными изменениями, происходящими в исходных стеклах, при постепенной замене SiO_2 на GeO_2 . Методом спектроскопии КР было определено, что в системе при этом происходит рост количества высокоординированных атомов германия. Переход $^{41}\text{Ge} \rightarrow ^{61}\text{Ge}$ приводит к пространственным изменениям сетки, снижению количества немостиковых атомов кислорода и, как следствие, удлинению каналов в будущем пористом стекле. Кроме того, рост координационного числа атомов германия способствует увеличению плотности фазы, образующей скелет пористого материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

[1] F. Janowski, D. Enke, Porous Glasses, in: S. Ferdi, S. Kenneth, W. Sing, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Porous Solids, WILEY-VCH Verlag GmbH, Federal Republic of Germany, 2002, pp. 1432-1542.

[2] B. Zhu, Z. Zhang, W. Zhang, Y. Wu, J. Zhang, Z. Imran, D. Zhang, Synthesis and Applications of Porous Glass, J. Shanghai Jiao Tong Univ. (2019).

[3] P.B. Macedo, T.A. Litovitz, Method of producing optical wave guide fibers, United States, 1976.

[4] Korobatova N.M., Koroleva O.N., Effect of the $\text{SiO}_2/\text{GeO}_2$ Ratio in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$ System on the Characteristics of Porous Glasses // Materialia. 2023. V. 27 P. 101669.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В Zn-ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТАХ ВИСМУТА ПРИ РАЗЛИЧНОМ УРОВНЕ СОДОПИРОВАНИЯ

Королева М.С., Краснов А.Г., Пийр И.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000
e-mail: marikoroledas@gmail.com

Оксидные соединения со структурой пироклора в зависимости от состава обладают целым рядом полезных свойств. С точки зрения диэлектрических свойств в высокочастотной области представляют интерес Mg- и Zn-замещенные ниобаты висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{M}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_7$, которые могут быть использованы как конденсаторы в электронных приборах. Содопирование исходной матрицы катионами различных элементов иногда приводит к улучшению диэлектрических характеристик.

В настоящей работе синтезирована серия составов на основе Zn-замещенных ниобатов висмута, для которых рассмотрено влияние различных уровней содопирования под решетку висмута катионами Li^+ , Na^+ , La^{3+} , Eu^{3+} вплоть до получения высокоэнтропийных составов с высокими диэлектрическими характеристиками. Составы были выбраны исходя из результатов предыдущих исследований магнийсодержащих составов с общей формулой $(\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.4})(\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Li}, \text{Na}$) [1-2]. Методом Печини синтезированы составы различного уровня (количество вводимых содопантов) содопирования: I – $(\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.4})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{Li}, \text{Na}$), II – $(\text{Bi}_{1.5}\text{Li}_{0.2}\text{Na}_{0.2})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_{7-\delta}$, III – $(\text{Bi}_{1.3}\text{Li}_{0.2}\text{Na}_{0.2}\text{M}_{0.2})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_{7-\delta}$ ($M - \text{La}, \text{Eu}$), IV – $(\text{Bi}_{1.9-2x-2y}\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Eu}_y\text{La}_y)(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.2, y = 0.2, 0.3, 0.4; x = 0.3, y = 0.3, 0.4$) и $(\text{Bi}_{0.4}\text{Li}_{0.4}\text{Na}_{0.4}\text{Eu}_{0.4}\text{La}_{0.4})(\text{Zn}_{0.5}\text{Nb}_{1.5})\text{O}_{7-\delta}$. Проведен рентгенофазовый анализ (Schimadzu XRD-6000) образцов (порошков) и энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ (X-act микроанализатор, сканирующий электронный микроскоп Tescan Vega 3SBU) отшлифованной поверхности керамики. Исходя из полученных данных установлено, что фаза пироклора (пространственная группа $Fd-3m$) формируется для всех образцов, однако состав образующейся фазы пироклора несколько отличается от исходно заданного: образуются более дефицитные по висмуту составы. Для образцов с I и II уровнем содопирования содержание висмута уменьшается на 7 ат.%, с III уровнем содопирования – уменьшается содержание как висмута, так и катионов РЗЭ, но увеличивается содержание натрия в составе. Для образцов с IV уровнем содопирования можно выделить предельно возможный состав общей формулой $\text{Bi}_{0.9}\text{Li}_{0.2}\text{Na}_{0.4}\text{La}_{0.2}\text{Eu}_{0.12}\text{Zn}_{0.4}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$, который синтезирован отдельно, проведена его аттестация, исследованы его оптические свойства и диэлектрические свойства методом импеданс-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке совета по грантам Президента РФ (грант № МК-1525.2022.1.3), с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

[1] Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A. et al. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 145. P. 111520.

[2] Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 858. P. 157742.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МАГНИЙ-НИКЕЛЕВЫХ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ

^{1,2}Котова М.Е., ^{1,2}Масленникова Т.П., ¹Гусаров В.В.

¹ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034

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

e-mail: kotovamaria715@gmail.com

В настоящее время синтез и исследование структуры и свойств наноразмерных частиц является важной задачей, направленной на решение проблем, связанных с получением новых перспективных в применении материалов. Огромный интерес у исследователей вызывают синтетические неорганические гидросиликатные наночастицы трубчатой морфологии, такие как гидросиликат магния, являющийся аналогом природного хризотила и гидросиликат никеля – аналог пекораита. Данные слоистые гидросиликаты обладают высокой термической устойчивостью, хорошей адсорбционной способностью, значительной механической прочностью и щелочестойкостью [1].

Методом получения гидросиликатных нанотубулярных частиц составов $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ ($x \in [0, 1]$) являлся гидротермальный метод синтеза. Для синтеза гидросиликатных материалов использовались заранее подготовленные пластинчатые наночастицы гидроксидов составов $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ ($x \in [0, 1]$), метод получения которых описан в работе [2]. Гидроксиды смешивались с SiO_2 (1 масс. % H_2O) в растворе 0.38 М едкого натра. Для синтеза $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ кроме диоксида кремния использовался безводный $NiSiO_3$ [3]. Гидротермальная обработка суспензий осуществлялась в течении 24 часов при давлении 70 МПа и температуре 350°C и 400°C. По окончании синтеза продукты гидротермальной обработки отмывались от щелочных компонентов и высушивались при температуре 100°C. Синтетические образцы гидросиликатных наносвитков с частичным изоморфным замещением катиона Mg^{2+} на катион Ni^{2+} подвергли комплексному анализу, используя физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, электронно-микроскопическое исследование (СЭМ и ПЭМ), исследование удельной площади поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота. Проанализировав данные о фазовом составе всех образцов гидросиликатов, было выявлено, что состав исходного гидроксида оказывает незначительное влияние на процесс образования нанотрубок, однако с увеличением содержания никеля в образцах формирование хризотил-подобной фазы затрудняется, и в некоторых синтезированных образцах наблюдались непрореагировавшие фазы гидроксидов, а также фазы пластинчатых силикатных материалов. Электронно-микроскопическим исследованием установлено, что образцы представляют собой вытянутые цилиндрические частицы, размерные параметры которых зависят от степени замещения магния никелем. Было сделано уточнение параметров элементарной ячейки, которые также имеют прямую корреляцию с составом. Исследованная удельная площадь поверхности образцов имеет тенденцию к повышению с увеличением содержания никеля.

Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).

[1] Bian Z., Li Z., Ashok J., Kawi S. // Chem. Commun. 2015. № 51. P. 16324–16326.

[2] Kotova M.E., Maslennikova T.P., Ugolkov V.L., Gusarov V.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2022. V. 13, Iss. 5. P. 514–524.

[3] Korytkova E.N., Pivovarova L.N., Drozdova I.A., Gusarov V.V. // Glass Physics and Chemistry. 2005. V. 31, Iss. 6. P. 797–802.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ RbO_3 - $ScVO_3$ ¹Кох А.Е., ¹Кузнецов А.Б., ²Жамус А.Я., ²Светличный В.А., ¹Кох К.А.¹ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090²ТГУ, ул. Ленина, 36, Томск, 634050

e-mail: a.e.kokh@gmail.com

Развитие лазерной физики и нелинейной оптики стимулировало поиск и исследование новых материалов, пригодных для практического применения, как в качестве активных, так и нелинейно оптических сред. Потенциал функциональных свойств большинства кристаллов сравнительно простого состава определен. Усложнение состава позволяет увеличить диапазон получаемых физических свойств и расширить элементную базу нелинейной оптики и твердотельных лазеров, что способствует созданию новых более эффективных устройств. Так, уже не первое десятилетие активно исследуются системы RVO_3 - MVO_3 , где $R = La-Lu$, $M = Al, Ga, Sc, Fe, Cr$. В данных системах интерес для нелинейной оптики представляют ортобораты с общей формулой $RM_3(VO_3)_4$, способные кристаллизоваться в нецентросимметричной структуре с пространственной группой $R32$ (структурный тип хантита - $CaMg_3(CO_3)_4$). Но, несмотря на кажущуюся простоту данных систем, более детальное их изучение позволяет открывать новые соединения или структурные модификации.

В недавних работах были изучены псевдобинарные фазовые диаграммы RVO_3 - $ScVO_3$, представленные только для $R = La, Ce, Pr, Nd, Eu$ [1-2]. По последним данным, формирование соединений $RSc_3(VO_3)_4$ характерно для легких РЗЭ ($La-Gd$), которые имеют большое количество полиморфных модификаций, количество и симметрия которых зависят от размера R^{3+} катиона. Сравнение имеющихся данных по допированию $RSc_3(VO_3)_4$ наводит на мысль, что стабилизация хантитовой структуры происходит, если часть атомов РЗЭ займет позиции скандия, если, например, при синтезе создать избыток атомов РЗЭ или, если в структуру $RSc_3(VO_3)_4$ вводится дополнительный изоморфный катион с радиусом большим, чем у катиона Sc^{3+} . Это открыло счет новым скандоборатам $R_xR'_{1-x}Sc_3(VO_3)_4$ ($R, R' = РЗЭ, Y$) с тригональной структурой.

В рамках данной работы уточнены двойные разрезы RVO_3 - $ScVO_3$ ($R = La-Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb$). Стоит отметить, что крайние члены ряда $RSc_3(VO_3)_4$ ($R = Gd-Lu, Y$) не существуют в хантитоподобной структуре, а представляет собой твердый раствор состава $R_{0.25}Sc_{0.75}VO_3$ на основе $ScVO_3$. Области устойчивости твердых растворов были исследованы методом твердофазного синтеза, ДТА и методом диффузионных реакций. Также, скандобораты с хантитоподобной структурой, полученные путем замещения атомов в соединении $RSc_3(VO_3)_4$, были выращены с использованием растворителя $0.59LiVO_2 - 0.41LiF$. Структуры полученных образцов были уточнены методом Ритвельда по данным монокристалльной съемки. Для всех полученных образцов изучены люминесцентные и нелинейно-оптические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-19-00617).

[1] Jamous A.Y., Kuznetsov A.B., Kokh K.A., et al. // J Alloys Compd. 2022. Т. 905. P. 164162.

[2] Kuznetsov A.B., Kokh K.A., Kaneva E.V., et al. // Dal.Transactions. 2021. Т. 50. P. 13894-13901.

ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ «МЯГКОЙ» ХИМИИ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Крючкова Н.И., Злобин В.В., Альмяшева О.В.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

e-mail: almjasheva@mail.ru

Оксид титана (TiO_2) считается одним из наиболее активно используемых оксидов и находит применение в катализе, фотовольтаике и оптоэлектронике. Легирование TiO_2 является одной из наиболее перспективных стратегий повышения чувствительности TiO_2 к видимому свету, а также для формирования зарядовых ловушек для разделения электронно-дырочных пар [1]. Многочисленные литературные данные свидетельствуют, что среди большого разнообразия ионных примесей Fe^{3+} является одним из наиболее заметно влияющих на функциональные характеристики диоксида титана. Это, по-видимому, обусловлено шириной запрещенной зоны Fe_2O_3 (~2.6 эВ) и близостью значений ионных радиусов Ti^{4+} и Fe^{3+} [2].

В связи с этим представляет значительный интерес исследование процессов фазообразования в системе $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в условиях «мягкой» химии, позволяющих получать нанокриталлические структуры с минимальным размером частиц.

В данной работе материалы в системе $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получали соосаждением гидроксидов титана и железа из водных растворов их солей, с последующей дегидратацией как в условиях гидротермального синтеза, так и при термообработке на воздухе. Соотношение компонентов варьировалось в диапазоне от 10 мол% до 50 мол% Fe_2O_3 . В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода. Температура гидротермальной обработки варьировалась в диапазоне 150 – 240°C, продолжительность изотермической выдержки составляла от 30 мин. до 6 часов. Термообработку на воздухе проводили в течение 1 ч. при температуре 100-1100°C в режиме «отжиг – закалка».

Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включавшем рентгенофлуоресцентный анализ, исследования методом порошковой рентгеновской дифракции, сканирующую электронную микроскопию.

Показано влияние метода и условий синтеза на фазовый состав, структурные параметры, размер кристаллитов порошков, формирующихся в системе $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в, и их свойства.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за внимание к работе, обсуждение результатов и их трактовки.

[1] Wang Ch., Shi H., Li Y. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257, № 15. P. 6873-6877.

[2] Patel S.K.S., Kurian S., Gajbhiye N.S.// Mater. Res. Bull. 2013. V. 48, № 2. P. 655-660.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Na}_3\text{BO}_3\text{-RbO}_3$

¹Кузнецов А.Б., ²Жамус А.Я., ¹Кох К.А., ²Светличный В.А., ¹Кох А.Е.

¹ИГМ СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 3, Новосибирск, 630090

²ТГУ, ул. Ленина, 36, Томск, 634050

e-mail: ku.artemy@igm.nsc.ru

Щелочные редкоземельные бораты имеют большой потенциал для применения в устройствах фотоники. Такие соединения представлены семействами с общими формулами: центросимметричные $A_3R(\text{BO}_3)_2$ ($A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) и $A_3R_3(\text{BO}_3)_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$), нецентросимметричные $\text{Na}_3R_2(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Na}_3R_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{La-Lu}$). Соединения, в которых РЗЭ имеют собственные позиции, привлекают все большее внимание из-за их низкой температуры реакции, превосходных оптических свойств и высокой физико-химической стабильности. Кроме того, бораты обладают высоким порогом оптического разрушения, в том числе, УФ диапазона. Среди относительно новых соединений можно выделить семейство соединений $\text{Na}_3R(\text{BO}_3)_2$. Согласно данным [1] соединения $\text{Na}_3R(\text{BO}_3)_2$ ($R = \text{Pr}, \text{Sm}$ and Eu) инконгруэнтно плавятся в диапазоне температур 960-980°C. Также в ряде работ указано, что соединения $\text{Na}_3R(\text{BO}_3)_2$ принадлежат к центросимметричной пространственной группе $P2_1/c$ или $P2_1/n$ [2].

Известные данные по оптическим характеристикам соединений $\text{Na}_3R(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Na}_3R_2(\text{BO}_3)_3$ подтверждают необходимость их дальнейшего исследования. В ряде работ были продемонстрированы нелинейно-оптические свойства кристаллов $\text{Na}_3\text{La}_2(\text{BO}_3)_3$, а именно генерация второй гармоники от Nd:YAG лазера, сравнимые с KDP[3]. Помимо этого, имеется большое количество исследований люминесцентных свойств для матриц на основе соединений $\text{Na}_3R(\text{BO}_3)_2$ и $\text{Na}_3R_2(\text{BO}_3)_3$. Так, для соединения $\text{Na}_3\text{Gd}_2(\text{BO}_3)_3$, допированного Eu^{3+} , максимум люминесценции находится на 612 нм, что соответствует $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ переходу и при этом, максимальная интенсивность достигается при концентрациях европия 30 ат.%. Тогда как для соединения $\text{Na}_3\text{Gd}(\text{BO}_3)_2$ предельная концентрация достигается уже при 10 ат.%. Однако, каких-либо данных по допированию Nd^{3+} или Pr^{3+} этих соединений нами найдено не было.

Целью данной работы является подробное изучение областей устойчивости соединений по температуре и составу в системах $\text{Na}_3\text{BO}_3\text{-RBO}_3$ ($R = \text{La-Tb}$), а также изучение влияния структурных особенностей на оптические характеристики твердых растворов на основе RBO_3 , $\text{Na}_3R(\text{BO}_3)_2$, $\text{Na}_3R_2(\text{BO}_3)_3$ и Na_3BO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-00007).

[1] Wang Z, Li H, Cai G and Jin Z // Powder Diffr. 2016. Т.31, С. 110–7.

[2] Zhao D, Ma F-X, Nie C-K, Wang J, Zhang L and Fan Y // Crystals (Basel). 2017. Т.7, С. 129.

[3] Li K, Zhang G, Guo S, Zhang X, He R, Zhang J, Lin Z and Wu Y // Opt Laser Technol. 2013. Т. 54, С. 407–12.

**СТАНДАРТЫ АП-КОНВЕРСИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ
ДЛЯ ОЦЕНКИ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ**

Кузнецов С.В., Александров А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н.,
Воронов В.В., Федоров П.П.

*Институт общей физики им.А.М. Прохорова Российской академии наук, ул. Вавилова,
д.38, Москва, 119991*

e-mail: kouznetzovsv@gmail.com

Монокристаллические ап-конверсионные люминофоры на основе фторида стронция и фторида бария демонстрируют высокие величины ап-конверсионной люминесценции, достигающие 6.5% (230 Вт/см²) [1] и 10,0 % (490 Вт/см²) [2], соответственно. Для практического использования в нанотермометрии, дозиметрии, биовизуализации, увеличении КПД работы солнечных панелей, защитной маркировки, вакуумметрии и лазерном охлаждении необходимы порошки с размером частиц от десятков нанометров до десятков микрон, в том числе с архитектурой ядро-оболочка. Порошки демонстрируют меньшие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции из-за увеличения аспектного соотношения поверхность/объем и развитой площади поверхности, которая существенно влияет на процессы люминесценции. Различные лаборатории используют различные оборудование и методики оценки эффективности ап-конверсионной люминесценции дисперсий, что не позволяет проводить достоверное сравнение люминесцентных характеристик. Монокристаллы могут быть использованы в качестве стандартных (референсных) образцов сравнения для наноразмерных материалов в виде порошков и дисперсий, так как они освобождены от общих недостатков наночастиц.

Методом Бриджмена в вакууме с использованием фторирующей атмосферы CF₄ были выращены монокристаллы твердых растворов на основе MF₂:Yb:R, CaF₂-SrF₂:Yb:R и BaF₂-SrF₂:Yb:R (M = Ca, Sr, Ba, Pb; R – Er, Tm, Ho) высокого оптического качества диаметром 8-10 мм и длиной 35 мм. В широком диапазоне плотностей мощности накачки определены величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции и выявлены составы, демонстрирующие наибольшие величины квантового выхода. Твердые растворы сложного состава CaF₂-SrF₂:Yb:R и BaF₂-SrF₂:Yb:R продемонстрировали немонотонное изменение величин квантового выхода при вариации в составе кальция, стронция и бария. Проведены сравнительные измерения квантовых выходов ап-конверсионной люминесценции дисперсий наночастиц фторидов как абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы, так и без неё сравнительным методом с использованием монокристаллов. На монокристаллах SrF₂:Yb:Er и BaF₂:Yb:Er при различных концентрациях иттербия-эрбия и различных плотностях мощности накачки определено, что зарегистрированные абсолютным и сравнительным методами величины квантовых выходов люминесценции сходятся в пределах ошибки измерения. В результате исследования показано, что монокристаллы фторидов можно успешно использовать в качестве референсного материала для экспрессного и достоверного определения квантового выхода ап-конверсионной люминесценции дисперсий без использования интегрирующей сферы.

Исследование было проведено при поддержке гранта РФФИ 21-53-12017.

[1] Reig D.S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020, V.8, p.4093-4101

[2] Madirov E., Kuznetsov S.V. et al. // J. Mat. Chem. C. 2021, V.9, p.3493 – 3503.

МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИЛИКАТЫ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ НАКОПЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

¹Мартыненко Е.А., ¹Френкель Е.Д., ¹Востриков С.В., ^{1,2}Веревкин С.П.
¹ФГБОУ ВО «СамГТУ», 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
²Competence Centre CALOR, Department Life, Light & Matter of Faculty of Interdisciplinary
Research at University of Rostock, Rostock, 18059, Germany
e-mail: martynenko.ea@samgtu.ru

Разработка высокоактивных катализаторов для процессов гидрирования/дегидрирования является важной задачей, которую необходимо решить для эффективного применения жидких органических носителей водорода или liquid organic hydrogen carriers – ЛОНС [1]. В дополнение к высокой активности и селективности катализатор должен быть стабильным и сводить к минимуму возможность побочных реакций, например, крекинга. В большинстве случаев гидрирование/дегидрирование ароматических колец проводят с использованием гетерогенных катализаторов на основе Rh, Pt, Ru, Pd, Co и Ni [2, 3]. Помимо металла, носитель также может влиять на активность катализатора, его селективность и производительность. При этом важна не только природа носителя, но и его структура. Носители должны отвечать требованиям по удельной поверхности, объему пор и пористой структуре, обеспечивающей беспрепятственный доступ молекулам сырья к активным центрам катализаторов.

Силикаты семейства SBA и MCM представляют собой мезопористые материалы с упорядоченной структурой пор. Для материалов этого семейства характерны узкое распределения пор по размерам, высокая площадь поверхности и большой объем пор. Изменение текстурных и кислотных свойств таких силикатов позволит повысить активность катализаторов гидрирования/дегидрирования.

Для исследования каталитической активности синтезированных катализаторов были выбраны следующие модельные системы: бифенил/бициклогексил, дифенилметан/дициклогексилметан, декалин/нафталин. Эксперименты проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора для нескольких последовательных циклов накопления и извлечения водорода для оценки стабильности катализатора и степени деградации носителя. Наряду с мезоструктурированными силикатами в своем исследовании были использованы и традиционные оксиды кремния и алюминия.

Катализаторы на основе мезоструктурированных силикатов семейства MCM и SBA проявляют более высокую активность по сравнению с катализаторами на аморфных SiO₂ и Al₂O₃. Вероятно, активность катализаторов в первую очередь связана с размером частиц металла. Мезоструктурированные силикаты позволяют получить более мелкие частицы палладия, которые проявляют более высокую активность в реакциях гидрирования/дегидрирования. Изученные образцы катализаторов на основе мезоструктурированных силикатов MCM-48 и SBA-15 можно рекомендовать как потенциальные катализаторы гидрирования/дегидрирования ароматических соединений, рассматриваемых в качестве потенциальных органических носителей водорода.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № АААА-А12-1111100072-9.

- [1] Preuster P., Papp C., Wasserscheid P. // Acc. Chem. Res. 2017. 50. 1. P. 74–85.
[2] Wei D., Shi X., Qu R. // ACS Energy Letters. 2022. 7(10). P. 3734-3752.
[3] Dong, Z.; Mukhtar, A.; Lin, H. Top. Catal. 2021. 64. P. 481–508.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮТЕЦИЙ-СТРОНЦИЕВОГО КОБАЛЬТИТА

Мацкевич Н.И., Коротаев Е.В., Семерикова А.Н., Гельфонд Н.В.,
Мацкевич М.Ю., Ануфриева О.И.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Соединения на основе оксидов переходных и редкоземельных элементов являются перспективными материалами для топливных элементов, различного рода сенсоров и др. [1]. Для эффективного использования этих соединений необходимо всестороннее физико-химическое исследование.

В настоящей работе методом твердофазных реакций синтезировано соединение $\text{Lu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.85}$ и проведено исследование его термодинамических и магнитных характеристик. Соединение было охарактеризовано методами рентгенофазового и химического анализов. Рентгенофазовый анализ был выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$). Результаты анализов показали, что соединение является индивидуальным и не содержит каких-либо примесных фаз.

Стандартная энтальпия образования $\text{Lu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.85}$ была определена с использованием метода калориметрии растворения. Термохимический цикл был построен таким образом, что энтальпия растворения исследуемого соединения ($\text{Lu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.85}$) в 4 М соляной кислоте при 298.15 К сравнивалась с энтальпиями растворения лютеция, кобальта и карбоната стронция. Полученные экспериментальные данные позволили рассчитать стандартную энтальпию образования и энтальпию решетки $\text{Lu}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.85}$: $\Delta_f H^0 = -1294.9 \pm 9.8$ кДж/моль; $\Delta_{\text{lat}} H^0 = -12290$ кДж/моль.

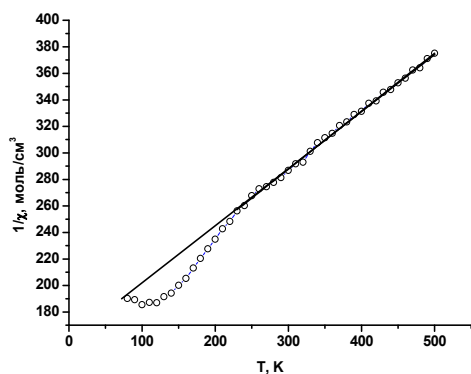


Рис. 1. Зависимость $1/\chi$ от T .

Сравнение термодинамических характеристик соединений аналогов ($R_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{2.85}$, R – редкоземельный элемент) показало, что энтальпии решеток увеличиваются при уменьшении радиусов РЗЭ.

Исследование магнитной восприимчивости проведено в интервале температур 80-500 К (рис. 1). Показано, что экспериментальные данные для $1/\chi$ в высокотемпературной области линейно зависят от температуры, что соответствует закону Кюри-Вейса. В низкотемпературной области наблюдается расхождение с законом Кюри-Вейса, которое связано с магнитным фазовым переходом парамагнетик – антиферромагнетик. Определена температура Нееля, соответствующая данному переходу – 105 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 121031700314-5).

[1] Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P. et. al //J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 126-129.

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТ-ИТТЕРБИЙ-КОБАЛЬТОВОГО ОКСИДА

¹Мацкевич Н.И., ¹Семерикова А.Н., ^{1,2}Самошкин Д.А., ²Станкус С.В.,
^{1,3}Зайцев В.П., ¹Кузнецов В.А.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИТ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 1, Новосибирск, 630090

³СГУВТ, ул. Щетинкина, 33, Новосибирск, 630099

e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Соединения на основе оксида висмута являются перспективными материалами для использования в топливных элементах, кислородных керамических генераторах, электрокатализе и др. [1]. Это связано с тем, что дельта-форма оксида висмута обладает наиболее высокой ионной проводимостью среди твердых оксидов. Для стабилизации дельта-формы оксида висмута используют замену висмута редкоземельными и переходными металлами.

В настоящей работе методом твердофазных реакций получен новый висмут-иттербий-кобальтовый оксид ($\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$). В качестве прекурсоров для синтеза были использованы высокочистые Bi_2O_3 (99.999%), Co_3O_4 (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%). Исходные соединения после перемешивания и прессования отжигались в печи СНОЛ 4/1200 при температуре 1000 К в течение 70 ч. Идентификацию соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ проводили рентгенофазовым анализом на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α - излучение).

Для определения стандартной энтальпии образования использовали метод калориметрии растворения. Энтальпия растворения соединения $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$ в 1 М соляной кислоте сравнивалась с энтальпиями растворения оксида висмута, хлорида иттербия и хлорида кобальта. Полученные экспериментальные данные с использованием литературных данных позволили рассчитать стандартную энтальпию образования висмут-иттербий-кобальтового оксида и энтальпию решетки.

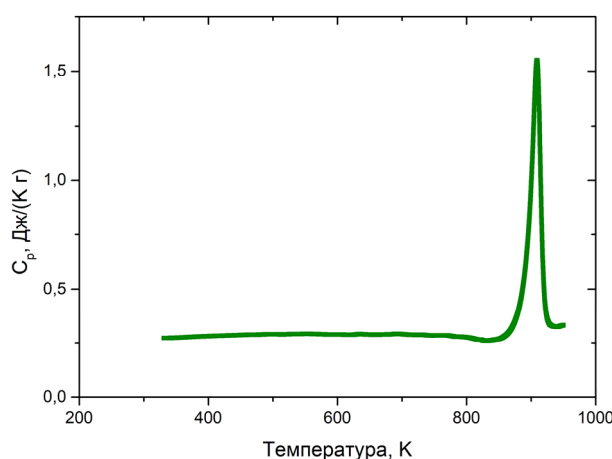


Рис. 1. Теплоемкость $\text{Bi}_{12.5}\text{Yb}_{1.5}\text{CoO}_{22.3}$.

Для измерения температурной зависимости теплоемкости висмут-иттербий-кобальтового оксида был использован метод дифференциально-сканирующей калориметрии. Измерения осуществлялись на установке DSC 404 F1 с использованием платиновых тиглей с корундовыми вкладышами и платиновых крышек со скоростью нагрева 6 К/мин в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин) в интервале температур 320–950 К (рис. 1). При температуре около 890 К обнаружен фазовый переход, который может быть связан с переходом кубической структуры в тетрагональную.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-19-00095-П).

[1] Matskevich N.I., Wolf Th., Adelman P. et. al // J. Alloys Compd. 2015. V. 628. P. 126-129.

**ПОИСК НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

¹Мозговых С.Н., ¹Шпербер С.А., ¹Селезнева Н.В., ^{1,2}Баранов Н.В.
¹УрФУ ИЕНиМ, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002
²ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской 18, Екатеринбург, 620108
e-mail: stepan.mozgovykh@urfu.ru

Материалы на основе халькогенидов переходных металлов на данный момент находят своё применение в различных отраслях науки и техники. В частности, халькогениды таких металлов как молибден (Mo) и ниобий (Nb) оказались потенциальными кандидатами для безопасного хранения и транспортировки водорода. В работе [1] отмечается, что при образовании композита из Mg и Fe₇Se₈ образуется материал, который обладает увеличенной ёмкостью по водороду и улучшенными характеристиками процесса гидрирования/дегидрирования относительно чистого Mg. Главным ограничением использования магния является высокая температура выхода водорода, которая частично решается каталитическим эффектом Fe₇Se₈. Было рассчитано, что в соединении MoS₂ возможно интеркалировать водород до 13H₂. Таким образом, при комбинировании каталитического эффекта и изначального потенциала сульфида молибдена можно получить материал с исключительными свойствами. Поскольку сульфиды зачастую могут оказаться нестабильными и разлагаться при нагревании, то для работы были выбраны изоструктурные им селениды молибдена, железа, а также ниобия.

В данной работе мы рассматриваем композитные материалы с основной фазой: MoSe₂, NbSe₂ или Nb_{0.5}Ta_{0.5}Se₂, а в качестве каталитического материала был использован Fe₇Se₈.

Исходные образцы MoSe₂, NbSe₂, Nb_{0.5}Ta_{0.5}Se₂, Fe₇Se₈ получались твердофазным синтезом в вакуумированных кварцевых ампулах. Композитные материалы получались совместным перетиранием в агатовой ступке в соотношениях 80% MSe₂ и 20% Fe₇Se₈ (где M = Nb, Mo, Ta). Для изучения кристаллической структуры полученных образцов, производилась рентгенографическая аттестация на дифрактометре Bruker D8 Advance. Исследование химического состава поверхности образцов осуществлялась с помощью сканирующей электронной микроскопии (Auriga, Carl Zeiss, Германия). Гидрирование образцов проводилось на установке типа Сивертс при $T = 633$ К и $p = 15$ МПа. Магнитные измерения проводились на вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 в интервале температур от 80 до 300 К (550) и полях до 17 кОе.

Рентгеновская аттестация показала, что все исходные соединения получают однофазными. Было установлено, что соединение Fe₇Se₈ не образует устойчивых гидридов при наших условиях. Композит на основе MoSe₂ не показал значительного изменения свойств, в то время как материалы на основе NbSe₂ и Nb_{0.5}Ta_{0.5}Se₂ показали значительное увеличение объёма кристаллической решётки после гидрирования, при этом увеличение оказалось больше, чем при гидрировании чистых образцов без добавления Fe₇Se₈. В свою очередь оказалось, что свойства Fe₇Se₈ также претерпевают изменения. Таким образом, был показан каталитический эффект в композитах такого типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант No 22-13-00158).

[1] Cheng Y., Bi Jia., Zhang W. // Mater. Adv., 2021. 2, 736.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Насырбаев А.Р.

НИ ТПУ, просп. Ленина, 30, Томск, 634050

e-mail: arn1@tpu.ru

Защитные покрытия нашли свое применение в различных областях производства для защиты рабочих инструментов, а также технических материалов, таких как медь, применяемой во множестве отраслях промышленности ввиду своих высоких электро- и теплопроводности, хорошей коррозионной стойкости и высокой температуры плавления. Однако использование меди в чистом виде ограничено как в нормальных, так и в высокотемпературных условиях ввиду плохих механических характеристик, таких как низкая твердость, предел прочности и ползучесть [1]. В связи с этим уделяется большое внимание повышению характеристик технических изделий из меди путем создания различных композитов, а также нанесением упрочняющих покрытий. Перспективным материалом для этих целей служит карбид вольфрама, обладающий высокими значениями твердости, модуля Юнга и износостойкостью [2]. Среди фазовых модификаций карбида вольфрама выделяется кубическая фаза WC_{1-x} , обладающая повышенными механическими характеристиками [3]. Однако существующие методы получения покрытий из WC_{1-x} недостаточно эффективны.

В настоящей работе получение кубического карбида вольфрама в объемном виде производилось с использованием сильноточного импульсного коаксиального магнито-плазменного ускорителя с графитовыми электродами (КМПУ). Препаратами выступали порошок вольфрама и углерод, нарабатываемый в ходе электроэрозии с графитовых электродов. Произведены серии экспериментов по исследованию влияния энергетических характеристик емкостного накопителя энергии ($U = 2,0 \div 3,5$ кВ, $C = 3,6 \div 12$ мФ), а также расстояния от среза ускорительного канала до подложки ($l_{ст-под} = 45, 55, 65, 75$ мм) на процесс формирования WC_{1-x} на медных подложках.

Полученные покрытия исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S ($CuK\alpha$ -излучение); и сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе Hitachi TM 3000.

Результатом работы является получения покрытий на основе кубического карбида на медных подложках. По результатам рентгенофазового анализа определено, что во всех сериях экспериментов покрытие состоит преимущественно из фазы кубического карбида вольфрама. По результатам проведенных серий экспериментов определены оптимальные параметры емкостного накопителя энергии ($U = 3,0$ кВ, $C = 6,0$ мФ), а также местоположение подложки относительно среза графитового электрода-ствола, обеспечивающее максимальное содержание WC_{1-x} , а также наибольшую площадь напыления, которое составило $55 \div 65$ мм.

[1] Akbarpour M.R., Alipour S. Wear and friction properties of spark plasma sintered SiC/Cu nanocomposites // *Ceramics International*. – 2017. – Т. 43, – №. 16. – С. 13364–13370.

[2] Liu K. et al. CBN tool wear in ductile cutting of tungsten carbide // *Wear*. – 2003. – Т. 255. – №. 7-12. – С. 1344-1351.

[3] Fuchs K. et al. Reactive and non-reactive high rate sputter deposition of tungsten carbide // *Thin Solid Films*. – 1987. – Т. 151. – №. 3. – С. 383-395.

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $K_2O-B_2O_3-SiO_2$

¹Неволина Л.А., ²Жеребцов Д.А., ¹Королева О.Н.

¹ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, Ильменский заповедник, г. Миасс, 456317

²ЮУрГУ (НИУ), пр. Ленина 76, г. Челябинск, 454080

e-mail: nevolina@mineralogy.ru

Контролируемая кристаллизация является важнейшим условием получения стеклокристаллических материалов, применяемых в различных сферах науки и техники. Стеклокерамика на основе боросиликатного стекла может быть применима в качестве матриц для захоронения радиоактивных отходов [1], поскольку формирование определенных упорядоченных фаз способствует увеличению стойкости матрицы к выветриванию. Целью данной работы является изучение кристаллизационных особенностей высокощелочных боросиликатных стекол в зависимости от состава и режима термообработки. Для этого были синтезированы стекла состава $30K_2O \cdot xB_2O_3 \cdot (70-x)SiO_2$ с соотношением оксида бора к оксиду кремния от 1/6 до 6/1, которые затем подвергались термической обработке при температурах 500 и 680°C в течение 24 часов. Образцы исходных стекол и полученной стеклокерамики были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Регистрацию спектров КР боросиликатных стекол проводили с помощью спектрометра iHR 320 Horiba Jobin Yvon. Идентификация состава кристаллической фазы проводилась по дифрактограммам, полученным на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000 (Cu-анод, графитовый монохроматор).

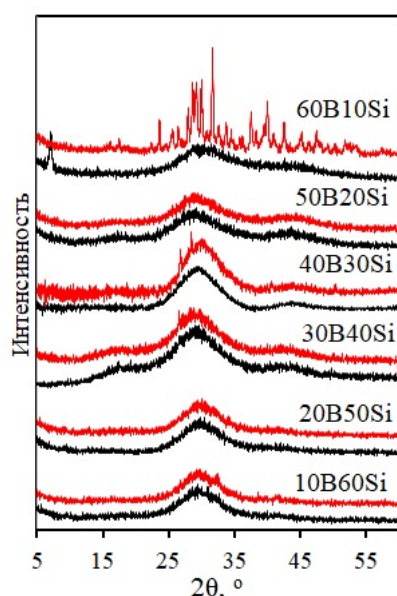


Рис. 1. Дифрактограммы калиево-боросиликатных стекол до и после термической обработки 500°C.

Эксперименты по термической обработке калиевых боросиликатных стекол показали, что их склонность к кристаллизации зависит от содержания стеклообразующих оксидов в составе стекла. Наиболее стойким к термическому воздействию 500°C стеклом являются образцы с соотношением оксидов бора и кремния 2/5 и 5/2, в которых не наблюдается кристаллизационных пиков (Рис. 1). В стекле с соотношением оксидов бора и кремния 3/4 и 4/3 после термической обработки при 500°C в течение 24 часов доля кристаллической фазы не превышает 2 масс.%. При температуре 680°C кристаллизация проходит более интенсивно с образованием водных и безводных боратов, боросиликатов и силикатов калия, при этом состав кристаллической фазы определяется составом исходного стекла, что подтверждается результатами КР спектроскопии. Интерпретация спектров КР позволила выявить взаимосвязь структурных особенностей стекол и их способностью к кристаллизации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

[1] Ojovan M.I., Petrov V.A., Yudinsev S.V. //Sustainability. 2021. V. 13, P. 4117.

**СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЗАМЕЩЕННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА
СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА**

¹Пи́йр И.В., ²Пискайкина М.М., ¹Краснов А.Г., ¹Королева М.С.

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000

²Ухтинский государственный технический университет, ул. Первомайская, 13, Ухта,
169300

e-mail: ipiir@mail.ru

Допирование $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ катионами с меньшими ионными радиусами по сравнению с ионным радиусом висмута позволяет получать соединения со структурой пироклора устойчивые в широком интервале температур вплоть до температур плавления в отличие от недопированного титаната висмута. Свойства соединений варьируются в зависимости от природы допанта.

Изучены условия получения замещенных титанатов висмута и их области гомогенности в системах $\text{Bi}_{1.6(1.4)}\text{MTi}_2\text{O}_{7-\delta}$, где M – Na, Li, Mg, Zn, Y. На основании результатов рентгеноструктурного анализа и квантовохимического расчета установлено преимущественное распределение атомов допантов в A -позициях (висмута) структуры пироклора ($A_2B_2O_6O'$). В случае высокого уровня легирования атомами d -элементов могут быть получены соединения с достаточно большой концентрацией заместителя (допанта), и распределением его значительной доли в B -позициях (титана). Допирование титанатов висмута атомами меньшими по размеру, чем висмут, приводит к уменьшению теоретической и экспериментальной величины ширины запрещенной зоны по сравнению с недопированными соединениями. По величине энергии запрещенной щели данные соединения можно отнести к классу широкозонных полупроводников. Полученные в ходе квантовомеханических (DFT) расчетов и экспериментально определенные по диффузным спектрам отражения значения ширины запрещенной зоны находятся в хорошем согласии.

Выполнены исследования электрических свойств допированных титанатов со структурой типа пироклора. Показано, что в этих соединениях проявляется смешанная проводимость, обусловленная носителями заряда электронного и ионного типа, показана возможность протонной проводимости.

Установлено, что допированные катионами Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Y^{3+} титанаты висмута проявляют хорошие диэлектрические характеристики и перспективны в качестве материалов для высокочастотных конденсаторов до 200°C . Обсуждаются характеристики и возможные механизмы диэлектрической релаксации.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (№ 122040100040-0), с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ИОНОВ Sr(II) ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Иошин А.А., Волков И.В., Поляков Е.В.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219
e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Целью исследования являлось установление функциональных возможностей фосфатов кальция в качестве сорбентов для удаления ионов стронция (Sr-90) из природных растворов. Обсуждаются результаты анализа сорбционных равновесия между трикальцийфосфатом β -Ca₃(PO₄)₂ (ТСР) и ионами Sr(II) в зависимости от концентрации катиона, pH и концентраций гуминовых кислот (ГК) в растворе. Исследована термодинамическая устойчивость и растворимость ТСР (1) в пересыщенных растворах с учётом образования возможных продуктов, - Ca(OH)₂ – кальций гидроксида СН (2), Ca(H₂PO₄)₂ – безводного монокальций фосфата МСРА (3), CaHPO₄·2H₂O – дикальций фосфата дигидрата DCPD (4), Ca₅(PO₄)₃OH – гидроксиапатита ОНАр (5), Ca₂P₂O₇ – пирофосфата кальция РРС (6). Установлено (см. рисунок), что в зависимости от pH основными равновесными с раствором фазами являются фазы (4) и (5). Данные рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и ЯМР на ядрах ³¹P образцов ТСР и продуктов его взаимодействия с раствором 0.01 моль/л NaNO₃ после 1-10 суток контакта показали присутствие только фазы (1). Растворимость (S) ТСР по ионам Ca²⁺, PO₄³⁻ и стехиометрическое отношение (Ca/P) в растворах в зависимости от pH соответствует фазам (4), или (5). Изотермы сорбции ионов Sr(II) в системе (1, 4, 5, 6) при различных pH раствора электролита и концентрациях ГК имеют вид, отвечающий ур-ю Генри с коэффициентом распределения K_d(Sr) - 2·10³ мл/г в области равновесных концентраций Sr(II) менее 5 мкмоль/л и pH 7-11. При больших концентрациях Sr(II), K_d(Sr)

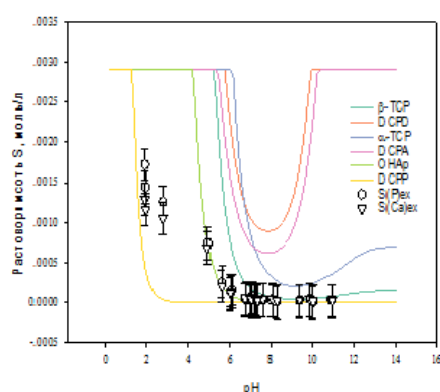


Рис. Расчётная (линии) и экспериментальная (точки) растворимости Ca-фосфатных фаз по фосфат-ионам (моль/кг) в зависимости от pH, 23 С.

уменьшается до - 2·10² мл/г из-за смены механизма сорбции на ионообменный. В рамках представлений о поверхностном комплексобразовании предложена количественная модель сорбционных равновесий Sr(II) с функциональными группами фазы ОНАр, локализованными на поверхности частиц ТСР. Доказано, что компоненты раствора находятся в равновесии с поверхностью композита ОНАр/ТСР. Найденные из эксперимента и модели значения константы протонирования фосфат-ионов, - продуктов растворения ТСР соответствуют термодинамическим данным. Доказано, что сорбционно-активными для Sr(II) являются частицы состава SrHPO₄⁰. Установлено, что из-за конкурентной сорбции частиц SrHPO₄⁰ гуматный комплекс Sr(II), если он присутствует в растворе, не влияет на K_d(Sr) в диапазоне концентраций свободной ГК 0-150 мг/л. Сделан вывод о том, что порошки ТСР могут применяться для сорбционной фиксации ионов стронция в почве и одновременно являться источником свободных фосфат-ионов в почвенных растворах.

Работа выполнена по плану научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН 2023-2028гг.

ИЗУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pt-Pd-Cr – ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ

^{1,2}Серебренникова П.С., ²Лагунова В.И., ²Задесенец А.В.,

¹Миронова М.И., ^{1,2}Громилов С.А.

¹НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

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

e-mail: ps.serebrennikova@yandex.ru

Мультиметаллические комплексные соли (КС) в последнее время являются распространенным объектом изучения и рассматриваются в качестве прекурсоров для синтеза широкого класса соединений, в частности, многокомпонентных сплавов тугоплавких металлов в ходе термического разложения КС. Однако ранее исследователями в основном рассматривались легко синтезируемые и стабильные по составу биметаллические комплексные соли, что существенно ограничивало состав получаемых сплавов двумя сортами атомов металлов и стехиометрией предшественников. Сейчас, когда пристальное внимание материаловедов направлено на изучение свойств многокомпонентных высокоэнтропийных систем с различными соотношениями металлов, становится интересным адаптировать существующий подход к их получения. Для решения этой задачи предлагается рассмотреть в качестве прекурсоров для синтеза мультиметаллических сплавов продукты совместной кристаллизации нескольких изоструктурных КС одного ряда.

В рамках настоящей работы, в результате совместной кристаллизации водных растворов $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ с аммиачным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ получен однофазный твердый раствор $[(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)_x(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)_{1-x}]\text{CrO}_4$ (x от 0.5 до 0.6). По результатам исследования отдельного монокристалла методом рентгеноструктурного анализа, с использованием оригинальной методики и правила Зена, определены структура и параметры его тетрагональной ($I4_1/amd$, $Z = 4$) элементарной ячейки: $a = 7.3207(9)$, $c = 15.2527(19)$ Å, и мольная доля Pt ($x \approx 0.568(7)$). Термическое разложение упомянутого монокристалла $[(\text{Pt}(\text{NH}_3)_4)_x(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)_{1-x}]\text{CrO}_4$ ($x \approx 0.568(7)$) и двух других (x от 0.5 до 0.6) проведено в токе водорода при температуре 1000°C и времени выдерживания 8 часов. Методами рентгенографического исследования продуктов термолиза, а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, показано образование сплава системы $\text{Pt}_{0.49}\text{Pd}_{0.38}\text{Cr}_{0.13}$ в нанокристаллическом состоянии, включенного в виде крупных (~ 1 мкм) блоков и мелких (от 2 нм) шаровых образований в матрицу $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (рис. 1).

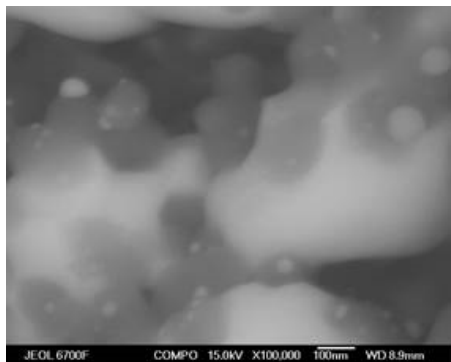


Рис. 1. Включение сплава системы Pt-Pd-Cr (более светлые участки) в матрицу $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (более темные).

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8, а также в рамках программы Приоритет-2030; исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00672, <https://rscf.ru/project/22-23-00672/>. Авторы выражают благодарность ЦКП «ВТАН» НГУ за проведение просвечивающей электронной микроскопии, а также к.х.н. Миксимовскому Е.А. за проведение экспериментов на сканирующем электронном микроскопе.

**БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ
И ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Смирнова Л.А., Саломатина Е.В., Апрятина К.В., Смирнова О.Н., Зайцев С.Д.,
Качалова Е.А., Овчинникова Д.П.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022
e-mail:smirnova_la@mail.ru

В настоящее время ежегодное мировое производство полимерных материалов приблизилось к 400 млн. т., из них около 40% приходится на синтетическую упаковку, значительная часть которой утилизируется нерационально, что приводит к ее накоплению в природе. Под действием факторов окружающей среды – солнце, влага, механическое истирание – полимерные отходы превращаются в микро- и нанопластик, способные сорбировать токсические вещества, которые по пищевой цепочке передаются человеку с негативными последствиями. Одним из путей решения этой проблемы является разработка новых биodeградируемых упаковочных материалов. Перспективным сырьем для упаковки являются природные биосовместимые полимеры на основе воспроизводимого сырья класса полисахаридов - хитозан (ХТЗ) и крахмал (КР). Лавинообразное увеличение количества публикаций за последние 10 лет доказывает актуальность данного направления. Новым трендом является модификация природных полисахаридов оксидом титана, приводящая к резкому повышению физико-механических свойств.

В работе получены прозрачные однородные материалы на основе модифицированных ХТЗ и КР, с высокими физико-механическими показателями - напряжение при разрыве до 65 МПа и относительной деформации 11%. Существенно, что доля КР в материале составляет 60% относительно дорогостоящего ХТЗ. Материал является полностью биodeградируемым – биodeградация показана при 28-дневной инкубации на питательной среде под действием микробиоты плесневых грибов *Aspergillus Niger*, с анализом динамики изменения продуктов разложения методом хромато-масс спектрометрии. Методами ДСК и ДМА изучены теплофизические характеристики пленочных материалов образцов модифицированных полисахаридов и с включениями до 2% наноструктурированного диоксида титана. По данным ДМА введение TiO₂ существенно снижает температуру стеклования композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №23-13-00342).

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ МАРГАНЦА СЕРЕБРОМ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДА МАРГАНЦА

¹Соколов В.В., ¹Наумов Н.Г., ²Романова О.Б., ²Аплеснин С.С., ¹Филатова И.Ю.

¹ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²ИФ СО РАН, Академгородок 50, стр. 38, Красноярск, 660036

e-mail: v.v.sokolov@ngs.ru

Одно из направлений, которое интенсивно развивается, в последнее время является спинтроника [1]. Принцип работы спинтронных устройств основан на эффекте колоссального магнитосопротивления. Халькогениды и их твердые растворы $Mn_{1-x}M_xS$ ($M = 3d$ и $4f$ -элементы), изученные нами ранее, так же оказались хорошими модельными объектами для изучения этого эффекта.

Цель данной работы - комплексное исследование влияния замещения марганца серебром на транспортные свойства легированного сульфида марганца. Синтез образцов $Mn_{1-x}Ag_xS$ для поледующей кристаллизации выполнен сульфидированием до 900°C смеси MnS или MnO_2 с $AgCl$ ($X = 0,01$ и $0,05$ и $0,1$). Кристаллизацией из расплавов $Mn_{1-x}Ag_xS$ ($X = 0,01$ и $0,05$) в стеклоуглеродных контейнерах в атмосфере паров серы получены блочные кристаллы, из которых были приготовлены параллелепипеды для исследования транспортных свойств. По рентгенофазовому анализу синтезированные образцы содержат кубическую фазу, свойственную для MnS , и на уровне фона возможную примесь Ag_2S . Увеличение параметра решетки монокристаллов от $0,5219$ (для MnS) до $0,5220$ и $0,5222$ нм ($X = 0,01$ и $0,05$) подтверждает участие серебра в катионном замещении. Исследование методом СЭМ показало однородное распределение серебра в синтезированных составах с близким содержанием с введенным и небольшое содержание серебра в монокристаллах, что согласуется с увеличением параметров решетки.

Монокристаллические образцы $Mn_{1-x}Ag_xS$ являются антиферромагнетиками с температурой Нееля 163 К (для $X = 0,01$) и 176 К (для $X = 0,05$). В области температуры Нееля и ниже в образцах наблюдается необратимое поведение намагниченности при охлаждении образца в слабом внешнем магнитном поле 100 Ое (FC) и без поля (ZFC). Это свидетельствует, что твердые растворы не являются однородными антиферромагнетиками. Электронное фазовое расслоение проявляется в нелинейном поведении вольт-амперных характеристик (ВАХ) в области температур ниже и при температуре магнитного фазового перехода. В области температур, где происходит перестройка ферронов, наблюдается влияние магнитного поля и, как следствие, реализуется максимальное значение отрицательного магнитосопротивления (-21%). С ростом температуры ВАХ становятся линейными и практически не зависят от приложенного магнитного поля. Исследования коэффициента термоЭДС позволили обнаружить смену знака по температуре и рост значения термоЭДС в магнитном поле в магнитоупорядоченной области. Увеличение коэффициента происходит за счет увеличения подвижности ферронов в магнитном поле. Образование электронного фазового расслоения привело к изменению времени релаксации, определенной из частотных зависимостей мнимой и реальной частей импеданса, которые удовлетворительно описываются моделью Дебая. Уменьшение времени релаксации на три порядка обнаружено в окрестности фазового перехода, где наблюдается максимальное изменение импеданса (-65%) в магнитном поле в низкочастотной области. С ростом частоты значение магнитоимпеданса уменьшается по абсолютному значению.

[1]. Hirohata A., Yamada K., Nakataniandet Y. et al.//JMMM.2020. V.509, p.166711 (28 p.)

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Me_2O_3$ ($Me = In, Sc$)
В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Железнякова Д.А., Стефаненков А.Д., Альмяшева О.В.
СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022
e-mail: almjasheva@mail.ru

Материалы на основе диоксида циркония ($ZrO_2-Me_2O_3$ ($Me = PЗЭ$)) находят широкое применение в различных областях промышленности, например, в качестве тугоплавкой и коррозионноустойчивой керамики. Твердые растворы на основе диоксида циркония, обладают высокой анионной проводимостью и низкой теплопроводностью, что обуславливает применение таких материалов в качестве топливных элементов, кислородных сенсоров, термобарьерных покрытий.

Однако при формировании наночастиц переменного состава в условиях «мягкой» химии и, в частности, в условиях гидротермальной обработки обнаруживается ряд особенностей, в настоящий момент не нашедших однозначной трактовки. Например, для материалов $ZrO_2 - Me_2O_3$, полученных в условиях «мягкой» химии характерно существование в низкотемпературной области структурных модификаций, не типичных для макрочастиц того же состава при этих температурах. В некоторых случаях у наночастиц твердых растворов на основе ZrO_2 отмечается изменение параметров элементарной ячейки по сравнению с макроразмерными кристаллами переменного состава. Причем, параметры элементарной ячейки, зачастую зависят и от выбранного метода синтеза. Обнаружено и изменение пределов растворимости компонентов при формировании наночастиц переменного состава на основе диоксида циркония в условиях «мягкой» химии.

В связи с этим представляет интерес проведение комплексного сравнительного анализа влияния химического состава компонентов, размера частиц и условий синтеза на особенности строения наночастиц переменного состава на основе диоксида циркония.

Также представляет значительный интерес исследование низкотемпературной области диаграмм состояния подобных систем, так как информация о фазовых равновесиях при температурах ниже $1000^\circ C$, как правило, либо не приводится, либо весьма противоречива.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны системы $ZrO_2-Me_2O_3$ ($Me = In, Sc$). Исходные композиции в широком диапазоне соотношения компонентов были получены совместным осаждением гидроксидов соответствующих металлов из водных растворов их солей, с последующей гидротермальной обработкой. В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода. Давление составляло 70 МПа. Температура варьировалась в диапазоне $240-450^\circ C$. Продолжительность изотермической выдержки составляла от 2 часов до 10 суток.

Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включавшем рентгенофлуоресцентный анализ, исследования методом порошковой рентгеновской дифракции, сканирующую электронную микроскопию.

Определены пределы растворимости компонентов в исследованном диапазоне температур. Показано, что вследствие реализуемого в гидротермальных условиях механизма формирования наночастиц при дегидратации гидроксидов и резкого изменения пределов растворимости при переходе от квазидвумерного состояния к трехмерным структурам возможно формирование наночастиц со строением «кристаллическое ядро – аморфная оболочка».

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе, обсуждение результатов и их трактовки.

**МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЕ БОР-, ГАДОЛИНИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ
НАНОБИОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ ТЕРАНОСТИКИ**

Конькова Т.В., Клушина Н.В., Евсеев И.Д., Сухов Б.Г.
ИХКГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: boris_sukhov@mail.ru

Развивается методология синтеза биосовместимых гибридных неорганно-органических нанобиокомпозигов, представляющих собой различные многоэлементные неорганические наночастицы (с комплексом нейтронозахватных, магнитных, фотоактивных и других свойств), инкапсулированные в макромолекулы бионацеливающих полимеров [1–10].

Так, синтезирован нанобиокомпозит с комплексом магнитных и нейтронозахватных свойств. Этот композит представляет собой наночастицы бората гадолиния, инкапсулированные в макромолекулы арабиногалактана лиственницы сибирской, которые могут проходить через гематоэнцефалический барьер. Таким образом, полученный нанокомпозит является перспективным средством многоканальной терагностики (магниторезонансной томографии с контрастным усилением, нейтроностимулированной гамма-томографии, магнитной гипертермии, двухканальной бор-, гадолиниевой нейтронозахватной терапии), в том числе, опухолей головного мозга.

Работа выполнена при финансовой поддержке РЦНИ (грант № 20-53-44002_Монг_а).

- [1] Shurygina I.A., Sukhov B.G., Fadeeva T.V. et al. // Nanomed.: NBM. 2011. V. 7, No 6. P. 827-833.
- [2] Gasilova E.R., Matveeva G.N., Aleksandrova G.P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117, No 7. P. 2134-2141.
- [3] Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Aleksandrova G.P. et al. // Carbohydr. Polym. 2017. V. 175. P. 18-26.
- [4] Lesnichaya M.V., Shendrik R.Y., Sukhov B.G. // J. Lumin. 2019. V. 211. P. 305.
- [5] Aleksandrova G.P., Lesnichaya M.V., Dolmaa G. et al. // Env. Res. 2020. V. 190. Paper 109878.
- [6] Perfilova A.I., Nozhkina O.A., Ganenko T.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22, No 9. Paper 4576.
- [7] Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Karpova E.A. // Coll. Surf. B: Biointerf. 2021. V. 197. Paper 111381.
- [8] Perfilova A.I., Tsivileva O.M., Nozhkina O.A. et al. // Nanomater. 2021. V. 11, No 9. Paper 2274.
- [9] Perfilova A.I., Graskova I.A., Sukhov B.G. et al. // Agronomy. 2022. V. 12, No 6. Paper 1281.
- [10] Abzaeva K.A., Sukhov B.G., Khutsishvili S.S. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23, No 18. Paper 10963.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CuCr}_{1-x}\text{La}_x\text{S}_2$

Сыроковашин М.М., Коротаев Е.В.

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

e-mail: syrokvashin@niic.nsc.ru

Твёрдые растворы на основе CuCrS_2 -матрицы (Рис.1) со слоистой структурой дисульфида меди-хрома, имеют широкий спектр функциональных свойств, которые могут быть применены на практике. Эти свойства включают термоэлектричество, ионную проводимость, магнитные свойства и фазовый переход металл-диэлектрик. Катионное замещение исходной CuCrS_2 -матрицы атомами переходных или редкоземельных металлов позволяет управлять функциональными свойствами данного класса соединений [1-5], что происходит благодаря перестройке электронной структуры матрицы, вызванной дополнительными вкладами состояний допирующих атомов. Одним из ключевых вопросов для оптимизации и прогнозирования свойств данного класса соединений является исследование особенностей электронной структуры. Эту информацию можно получить как из данных квантово-химических расчетов, так и из экспериментальных спектроскопических методов.

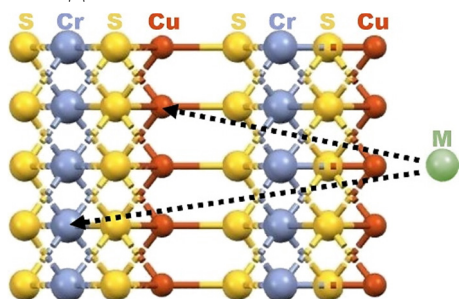


Рис. 1. Структура твёрдых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ ($M - 3d$ или $4f$ металл)

В данной работе использовался комплексный подход, включающий высокоэффективный элемент-селективный метод РФЭС-спектроскопии и данные DFT расчётов. Особый интерес представляет катионное замещение ионами лантаноидов, поскольку халькогениды лантаноидов обладают перспективными функциональными свойствами, наличие которых обусловлено, прежде всего, особенностями заполнения и строения $4f$ -уровней. Как было показано ранее, катионное замещение атомов хрома атомами лантана приводит к перестройке электронной структуры исходной CuCrS_2 -матрицы и наиболее значительному повышению величины коэффициента Зеебека $\text{CuCr}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{S}_2$ ($\text{Ln} = \text{La} \dots \text{Lu}$) [1, 3, 5]. В этой связи, в настоящей работе был проведён совместный анализ расчётных и экспериментальных данных, который позволил исследовать связь между особенностями формирования электронной структуры и функциональными свойствами $\text{CuCr}_{1-x}\text{La}_x\text{S}_2$. Были исследованы термоэлектрические и магнитные свойства твёрдых растворов $\text{CuCr}_{1-x}\text{La}_x\text{S}_2$ ($x = 0 \div 0.03$). Полученные данные о функциональных свойствах были сопоставлены с результатами квантово-химических расчетов плотности состояний атомов (Cu, Cr, La, S) в программном пакете BAND, а также с экспериментальными данными РФЭС-спектроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-10073).

- [1] Korotaev E.V., Syrokvashin M.M., Filatova I.Yu. et al. // *Materials* 2023, V.16, P. 2431.
 [2] Korotaev E.V., Syrokvashin M.M., Filatova I.Yu. et al. // *J. Electron. Mater.* 2018., V. 47, P. 3392–3397.
 [3] Korotaev E.V., Syrokvashin M.M., Filatova I.Yu. et al. // *Sci. Rep.* 2021, V.11, P. 18934. [4] Troitskaia I.B., Syrokvashin M.M., Korotaev E. V et al. // *Chim. Techno Acta.* 2022., V. 9, P. 20229423.
 [5] Korotaev E.V., Syrokvashin M.M., Filatova I.Yu. et al. // *Materials* 2022, V. 15, P. 8747.

ЯНУС-СЛОИ В СИСТЕМЕ $\text{TiS}_2 - \text{TiSe}_2$

¹Титов А.Н., ¹Шкварин А.С., ¹Меренцов А.И., ²Бушкова О.В., ^{1,2}Суслов Е.А.,
¹Титов А.А., ¹Казанцева Н.В., ¹Постников М.С.

¹ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

²ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620219

e-mail: antitov@mail.ru

Принято считать, что изоструктурные и изоэлектронные слоистые дихалькогениды переходных металлов формируют твёрдые растворы с неограниченной растворимостью и статистическим распределением компонентов. Однако, появившиеся в последнее десятилетие методы, такие как спектро-микроскопия, основанные на получении фотоэмиссионных спектров с разрешением 100 – 150 нм, позволяют установить, что во многих случаях компонентами твёрдого раствора являются не атомы, но монослои компонентов.

Ярким примером такого твёрдого раствора является система $\text{TiS}_2 - \text{TiSe}_2$. До недавнего времени практически линейная зависимость параметров решётки и монотонные зависимости многих физических свойств считались свидетельством неупорядоченного твёрдого раствора с неограниченной растворимостью.

Выполненное нами исследование геометрии поверхности Ферми и ARPES в режиме резонансного возбуждения $\text{Ti}2p-3d$, $\text{S}2p-3d$ и $\text{Se}3p-3d$ показали наличие элементов симметрии, не вписывающихся в представления о неупорядоченном твёрдом растворе. Мы обнаружили наличие структурных фрагментов, инвертированных относительно друг друга. Более того, оказалось, что состояния $\text{Ti}3d$ не являются плавной функцией концентрации компонентов, но представляют собой два совершенно чётко определённых состояния, которые изменяют свою интенсивность, но не изменяют энергию связи при изменении соотношения S/Se.

Просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением (HREM) показала наличие участков, обладающих поворотным на 60° муаром, что как раз соответствует инверсии элементарного монослоя TiX_2 , $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$.

Эти результаты мы интерпретировали как формирование упорядоченных структурных единиц S-Ti-Se, которые можно назвать Янус-слоями.

Электрохимическая ЭДС разомкнутой ячейки относительно лития показала наличие областей возрастания энергии Ферми как при замещении серы селеном, так и при обратном замещении. Этот результат указывает на то обстоятельство, что формирование Янус-слоёв сопровождается возрастанием энергии Ферми. Мы связали этот эффект с изгибом плоского слоя из-за различия размеров серы и селена.

Прямое наблюдение посредством туннельной микроскопии подтвердило формирование структурных фрагментов в виде полос размером 100 нм x 10 нм, отклонение которых от плоскости составляет около 14 пм. Размеры фрагментов совпадают с размерами областей поворотного муара, наблюдающимися в HREM, что позволяет идентифицировать их как области когерентного упорядочения халькогена в виде Янус-слоёв.

Возрастание энергии Ферми объяснено как результат лапласового давления над изогнутой поверхностью. Получены подтверждения наличия такого эффекта как в монокристаллах, так и в керамических материалах.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (темы “Спин” No. АААА-А18-118020290104-2 и “Электрон” No. АААА-А18-118020190098-5).

INFLUENCE OF MELT-SOLUTION COMPOSITION ON THE PROPERTIES OF $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ SINGLE CRYSTALS

^{1,2}Veronika R. Titova, ¹Irina A. Gudim

¹L.V. Kirensky Institute of Physics SB RAS, 660036, Krasnoyarsk, Russia,

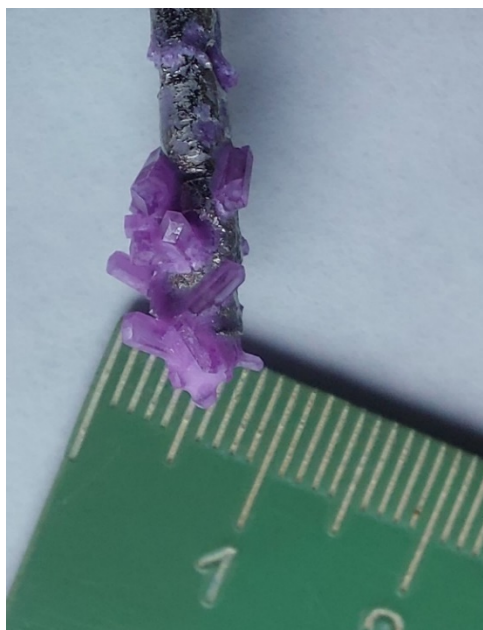
²Siberian Federal University Institute of Physics and Radio Electronics, 660041,
Krasnoyarsk, Russia

e-mail: bb1995@mail.ru

The aim of the study was to develop a technology for the reproducible growth of high-quality crystals rare-earth oxyborate with the huntite structure $\text{NdSc}_{3-x}\text{M}_x(\text{BO}_3)_4$ based on Li_2WO_4 and investigation of the dependence of their properties on growth conditions.

In grown borates, which are isomorphic to the natural huntite crystal $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, trigonal prisms contain Y or rare-earth atoms instead of Ca atoms, Al, Ga, Sc, Gr, or Fe atoms in octahedrons, and CO_3^{2-} triangles are replaced by BO_3^{3-} . The family of these borates is of considerable interest to researchers due to the rather high variability of substitutions and, therefore, a wide variety of physical properties: nonlinear optical, laser, active nonlinear, and others, combined with high thermal, chemical and mechanical stability and unique thermal conductivity [1].

Rare-earth oxyborates $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R is a rare-earth ion, M = Al, Sc, Fe, Ga) were synthesized by spontaneous crystallization from a melt-solution.



For the growth of $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals, the following was chosen – melt-solution:

Solution- 88wt.% $\{\text{Li}_2\text{WO}_4 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.6\text{Nd}_2\text{O}_3\}$ + 12 wt.% $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$.

A melt-solution weighing 100 g was prepared at $T=1050-1100^\circ\text{C}$ in a platinum cylindrical crucible by fusing a mixture of $[\text{Li}_2\text{WO}_4]$, $[\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3]$, oxides in the ratio determined by the above formula.

The saturation temperature was refined within $\pm 3^\circ\text{C}$ under spontaneous growth conditions. For this melt-solution T_{sat} turned out to be equal to 1060°C . Metastable zone width $\Delta T_{\text{MET}} \approx 12^\circ\text{C}$.

Single crystals grown in the temperature range $1-2^\circ\text{C}$ $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ with sizes up to 5-7 mm and a total weight of 2.3 g, had a pronounced purple-lilac hue.

Support by RSF and KRFS № 22-12-20019 are acknowledged.

Fig. 1. Grown $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ crystals from a Li_2WO_4 -based melt-solution.

[1] Kurazhkovskaya V.S., etc., Infrared spectroscopy and the structure of borate polytype modifications $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ (R-Nd, Gd, Y; M-Al, Ga, Cr, Fe) // Journal of Structural Chemistry. – 2008. – T. 49. – №. 6. – C. 1074-1080.

РОСТ КРИСТАЛЛОВ RE_2O_3 ($RE = Gd, Tb$) ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСТВОРА

Трифонов В.А., Николаев Р.Е., Наумов Н.Г.
ИИХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
e-mail: trifonov-va@mail.ru

Оксиды редкоземельных металлов привлекают внимание благодаря высокой эффективности фотолюминесценции и высокой химической и термической стабильности. Например, кристаллы Gd_2O_3 могут служить эффективными матрицами для оптических активных ионов лантанидов, поскольку прозрачны для видимого и инфракрасного излучения и не имеют низких энергетических уровней. Кристаллы Tb_2O_3 кубической модификации рассматриваются как материал нового поколения изоляторов Фарадея для лазеров с высокой средней мощностью. Они продемонстрировали константу Верде в три раза выше, чем кристаллы $Tb_3Ga_5O_{12}$ (TGG). Для кристаллов Tb_2O_3 можно ожидать относительно высокой теплопроводности 12-18 Вт/К*м и прозрачности в области 0,22-8 мкм.

Долгое время применение кристаллов RE_2O_3 было невозможным из-за отсутствия методов роста крупных кристаллов. Это связано с высокой температурой плавления и наличием фазовых переходов. Ранее в статье [1] показана возможность выращивания кристаллов RE_2O_3 из высокотемпературного раствора, где в качестве растворителя использовали соединение $Li_6RE(BO_3)_3$. В настоящей работе были выращены объемные кристаллы RE_2O_3 ($RE = Gd, Tb$) из высокотемпературного раствора $Li_6RE(BO_3)_3$ ($RE = Gd, Tb$).

Рост объемных кристаллов RE_2O_3 ($RE = Gd, Tb$) (рис. 1) проводили в платиновом тигле ($D = 60$ мм, $H = 80$ мм) с крышкой низкоградиентным методом Чохральского [2] на неориентированные затравки. Растворитель $Li_6RE(BO_3)_3$ ($RE = Gd, Tb$) был синтезирован твердофазным методом. Шихту состава $RE_2O_3-Li_6RE(BO_3)_3$ ($RE = Gd, Tb$) с избытком соответствующего оксида помещали в тигель и устанавливали в трехзонную низковольтную печь. Камеру установки закрывали, вакуумировали и наполняли высокочистым аргоном.

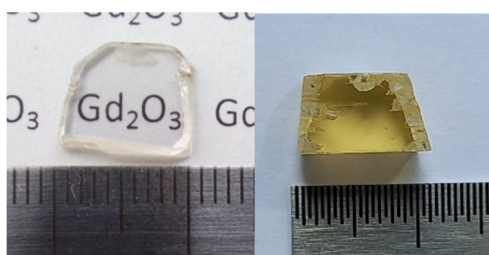


Рис. 1. Фото пластин, вырезанных из кристаллов: Gd_2O_3 (слева); Tb_2O_3 (справа).

Печь нагревали до рабочей температуры, выдерживали 3-е суток для установления стационарного режима в растворе и устанавливали необходимый градиент температуры по зонам нагревателя. Рост кристаллов проходит при заданной температуре и обеспечивается за счет перепада температуры в растворе-расплаве, т.е. методом переноса. Скорость вытягивания 0,5-1 мм/сут, скорость вращения 60 об/мин. После завершения процесса роста, кристалл отрывали от раствора-расплава и включали охлаждение печи со скоростью 80°С/час.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-43-02079).

[1] Veber P. et al. // CrystEngComm. – 2015. – Т. 17. – №. 3. – С. 492-497.

[2] Я.В. Васильев, Ю.А. др. // Сцинтилляционные материалы. Инженерия, устройства, применения. Харьков. 2011. С. 320.

ПРОВОДИМОСТЬ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ [C₁₀H₂₂N]BF₄ - LiBF₄ В ПОРАХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ MIL-101(Cr)

¹Улихин А.С., ²Измоденова А.В., ¹Уваров Н.Ф., ³Коваленко К.А., ³Федин В.П.

¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

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

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

e-mail: ulikhin@solid.nsc.ru

Металлорганические полимеры представляют собой новые перспективные материалы, характеризующиеся кристалличностью и высокой пористостью. Ранее [1-3] было показано, что данные соединения могут быть использованы в качестве мезопористых матриц композитных твердых электролитов на основе кислых, литиевых и органических солей.

В данной работе представлены результаты исследования проводимости композиционных твердых электролитов, полученных введением бинарной системы на основе тетрафторбората *n*-метил-*n*-бутил-пиперидиния допированного литиевой солью [N₁₃rip]BF₄-LiBF₄ в поры металлорганической полимерной матрицы Cr-MIL-101.

Композиционные твердые электролиты были синтезированы из предварительно дегидратированных исходных компонентов, которые тщательно перемешивались в сухом боксе и выдерживались в вакуумном шкафу при T = 150°C. Из полученных смесей прессовались таблетки с серебряными электродами. Перед измерением проводимости, полученные образцы нагревались от комнатной температуры до 150°C со скоростью нагрева 30 град/час в вакууме. Измерения проводились в вакууме в диапазоне температур 30-150°C на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A. Более детальная информация о транспортных свойства композитов будет представлена в докладе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500065-5.

[1] V.G. Ponomareva, K.A. Kovalenko, A.P. Chupakhin, D.N. Dybtsev, E.S. Shutova, V.P. Fedin // J. Am. Chem. Soc. 2012 V.134. N.38. P.15640-15643.

[2] Ulikhin A.S, Uvarov, Kovalenko K.A., Fedin V.P. // Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V. 332. P. 111710.

[3] Uvarov N.F., Ulikhin A.S., Ponomareva V.G., Kovalenko K.A., Fedin V.P. // Nanomaterials 2022, 12, 3263.

**СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА
Ba- И Sr- ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ BaLa₂In₂O₇**

¹Федорова И.С., ¹Абакумова Е.В., ^{1,2}Бедарькова А.О.,
^{1,2}Тарасова Н.А., ^{1,2}Анимица И.Е.

¹Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, г. Екатеринбург

²ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая 20, г. Екатеринбург, Россия

e-mail: irina-fedo_19991999@mail.ru

Нарастающие темпы жизни человека диктуют новые правила. Одно из таких это необходимость использования большого количества энергии. Привычные нам источники энергии, добываемые из полезных ископаемых Земли, невозобновляемы и их количество сокращается. На смену им приходят неисчерпаемые запасы природных ресурсов, например, воздух.

Одно из направлений науки, получившее большое развитие в последние несколько лет и занимающееся поиском альтернативных источников энергии, стала водородная энергетика. В рамках рассматриваемых задач, ученые разрабатывают топливные элементы, способные работать на водороде, что существенно позволяет снизить выбросы вредных веществ в атмосферу. Помимо этого, такие устройства должны иметь высокие значения кислород – ионной проводимости и характеризоваться преимущественно как протонные проводники.

Перспективными материалами, которые смогут удовлетворить все необходимые потребности, стали сложные оксиды со структурой перовскита или производной от нее. На сегодняшний день большой интерес прикован к соединениям на основе BaLa₂In₂O₇ со структурой Раддлсдена – Поппера, характеризующейся как блочно – словесая структура. Она состоит из чередования солевых слоев, содержащих атомы лантана (координационное число 9) и кислорода, и перовскитных блоков. Каждый блок, в свою очередь, имеет два слоя октаэдров [InO₆]. Атомы бария располагаются в межоктаэдрическом пространстве в перовскитных блоках и характеризуются координационным числом 12.

В настоящей работе впервые получены представители семейства слоистых перовскитов с двухслойной структурой Раддлсдена–Поппера: Sr- и Ba-замещенные сложные оксиды на основе BaLa₂In₂O₇, изучены их структура, процессы гидратации и транспортные свойства. Синтез образцов проводился твердофазным методом. Рентгенографически подтверждена однофазность полученных образцов. Способность к диссоциативному поглощению молекул воды из газовой фазы была подтверждена методом синхронного термического анализа в совокупности с масс-спектрометрией. Электрические свойства полученных образцов исследовались методом импедансной спектроскопии. Исследования выполнялись в атмосферах с различными значениями парциального давления кислорода и паров воды для вычленения вкладов парциальных проводимостей (кислородно-ионной, электронной и протонной).

**ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТА LSCF-SDC
В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА
ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Хохлова М.О., Шубникова Е.В., Брагина О.А., Улихин А.С., Немудрый А.П.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128
e-mail: khokhlova@solid.nsc.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются одной из наиболее эффективных технологий получения электроэнергии путем преобразования химической энергии различных видов топлива. Последнее время большое внимание уделяется ТОТЭ, имеющим микротрубчатую конструкцию [1]. Трубчатая геометрия и диаметр элемента, не превышающий 5 мм, обеспечивают большую устойчивость к термоциклированию, более быстрый запуск, высокую объемную удельную мощность и улучшенную портативность в сравнении со стандартной планарной конфигурацией. Среди потенциальных катодных материалов для ТОТЭ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) привлекает большое внимание благодаря своей высокой электронной и ионной проводимости, а также высокой каталитической активности в отношении реакции восстановления кислорода. Одним из способов улучшить характеристики электродных материалов на основе LSCF является добавление фазы ионного проводника, что позволяет снизить поляризационное сопротивление LSCF, в частности, в случае низко- и среднетемпературных ТОТЭ.

В данной работе композит LSCF-SDC был использован в качестве катодного материала. Микротрубчатая анодная подложка NiO-YSZ была синтезирована методом фазовой инверсии [2]. Анодный функциональный слой, электролитный и барьерный слои на основе оксида циркония и оксида церия, соответственно, а также катодный слой LSCF-SDC были последовательно нанесены методом погружения. Фазовый состав и стабильность полученных соединений были подтверждены методом высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА). Измерения вольтамперных характеристик и импеданса были произведены с помощью потенциостата Р-45Х (Электрохимические приборы, Россия). Дополнительно были измерены суммарные электропроводности композитов с различным массовым соотношением LSCF-SDC на воздухе четырехзондовым методом на образцах диаметром 10 мм и толщиной 1.5 мм. Микроструктура и морфология поверхности исследуемых образцов были охарактеризованы с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученные результаты полезны для понимания технологических возможностей применения использованных методов и соединений в разработке ТОТЭ.

Работа выполнена в рамках молодежной лаборатории «Материалы и технологии водородной энергетики» (№ 075-03-2022-424/3).

[1] Yang Zh., Zhu T., Han M. //ECS Trans. 2015. Т. 68, С. 2267.

[2] Shubnikova E., Popov M., Bychkov S. et al //Chem. Eng. J. 2019. Т. 372, С. 251–259.

СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА В СРЕДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

^{1,2}Циммерман А.И., ^{1,2}Шаненков И.И.

¹НИ ТПУ, пр. Ленина, 30, Томск, 634050

²ТюмГУ, ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003

e-mail: alextsimmer@yandex.ru

В последние годы уделяется внимание разработке инновационных технологий для утилизации углекислого газа и получения полезных продуктов с его участием. Использование CO₂ подразделяется на прямое и косвенное. К прямому использованию относятся, например, добавление углекислого газа в пласт для повышения нефтеотдачи, добавление в газированные напитки, заправка огнетушителей и пищевых продуктов. К косвенному использованию относятся преобразование углекислого газа в химические вещества, материалы и топливо посредством химических и биологических процессов [1].

Возможность синтеза оксидов металлов в среде углекислого газа исследовалась с использованием метода плазмодинамического синтеза, принцип работы которого описан ранее [2]. В данном методе прекурсорами являются металлический электрод-ствол и углекислый газ. Основные параметры серии экспериментов представлены в таблице 1. Фазовый состав полученных материалов исследовался методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000S, а для анализа полученных рентгеновских дифрактограмм использовались программные обеспечения Crystallographica Search-Match и PowderCell.

Табл. 1 – Параметры серии экспериментов

№	Материал электродов	$U_{зар}$	$C_{зар}$	$U_{д}$	$I_{макс}$	$P_{макс}$	W	$t_{имп}$	$P_{ср}$	$\Delta m_{ств}$
		кВ	мФ	кВ	кА	МВт	кДж	мкс	МВт	г
1	Cu	2,5	14,4	0,95	119,5	114,6	25,3	468	54,5	4,48
2	Fe			0,93	120,6	111,9	24,9	464	53,8	4,39
3	Ti			1,02	120,6	123,1	26,7	480	55,6	7,31
4	Al			1,00	117,0	116,7	26,4	480	55,0	7,52

В работе были использованы медный, стальной, титановый и алюминиевый электроды-стволы. На примере порошкообразного продукта (Al – 16,2 %, γ -Al₂O₃ – 42,8 %, δ -MgAl₂O₄ – 41,0 %), полученного при применении алюминиевого ствола, методом искрового плазменного спекания получен объемный образец, микротвердость которого составила 22 ГПа.

Показана возможность получения дисперсных металлооксидных материалов в среде углекислого газа. Синтезированные материалы могут применяться в качестве шихты для получения объемных керамических изделий, что показано на примере порошкообразного материала оксида алюминия. Данная технология может быть использована в дальнейшем для одностадийной переработки диоксида углерода и получения функциональных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания № FEWZ-2021-0014 (Научно-технические основы и прикладные решения комплексной энерготеплотехнологической переработки биомассы для обеспечения экологически чистых технологий в энергетике и металлургии).

[1] Kamkeng A.D.N. и др. //Chem. Eng. J. 2021. Т. 409. С. 128138.

[2] Tsimmerman A.I. и др. //Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. Т. 86, № 10. С. 1224-1229.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ****НА ОСНОВЕ $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$** ^{1,2}Черендина О.В., ¹Шубникова Е.В., ¹Брагина О.А., ¹Немудрый А.П.¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128²НГУ, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

e-mail: o.cherendina@g.nsu.ru

Перовскитоподобные оксиды на основе феррита лантана-стронция, допированного кобальтом $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) являются перспективными материалами для каталитических мембранных реакторов за счет своей высокой кислород-электронной проводимости. Согласно литературным данным [1], электрохимические характеристики оксида LSCF могут быть значительно улучшены с помощью введения оксидов с высокой ионной проводимостью.

Целью данной работы является синтез, исследование структуры и транспортных свойств композиционного материала состава $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSCF-SDC).

Композиционный материал состава LSCF-SDC был получен путем смешивания и гомогенизации оксидов $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ в диссольтвере DISPERMAT LC-55 с установленной бисерной мельницей. Структура и морфология композита была исследована методом сканирующей электронной микроскопии, а также с помощью *in situ* высокотемпературной рентгенографии при нагревании в вакууме и на воздухе. Измерения кислородной проницаемости проводились на микротрубчатых мембранах, полученных из композита LSCF-SDC методом фазовой инверсии.

Согласно данным высокотемпературной рентгенографии, композит состава LSCF-SDC является устойчивым в широком температурном диапазоне на воздухе и в вакууме. Характерный сдвиг дифракционных пиков связан как с расширением решетки, так и с изменением кислородной стехиометрии при нагревании. В температурном диапазоне $800^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C}$ на воздухе для ромбоэдрической фазы LSCF происходит структурный переход с образованием высокотемпературной кубической фазы Pm3m. В вакууме структурный переход происходит при $T \sim 700^\circ\text{C}$.

В данной работе получены зависимости кислородных потоков МТ мембран состава LSCF, LSCF-SDC от времени и температуры в градиенте Ar/CO₂. Показано, что кислородные потоки через МТ мембрану на основе LSCF-SDC стабильны в атмосфере CO₂.

[1] Hu B., Wang Y., Xia C. Oxygen incorporation at the three-phase boundary of LSCF–SDC composite //Journal of Power Sources. – 2014. – Т. 269. – С.180-188.

ХРОМ-ЛАНТАНОИДНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Черкасова Е.В.

КузГТУ, ул. Весенняя, 28, Кемерово, 650000

e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Интерес к гетерометаллическим комплексам d-f-элементов обусловлен огромными возможностями получения на их основе разнообразных полифункциональных, в том числе наноразмерных, материалов с различными структурными и физико-химическими характеристиками [1]. Получены прямым синтезом из компонентов и изучены различными физико-химическими методами гекса(тиоцианато-N)хроматные комплексы лантаноидов с ϵ -капролактамом и 3-пиридин-3-карбоновой кислотой. ИК-спектроскопически показано, что соединения являются N-тиоцианатными, органический лиганд никотиновая кислота бидентатен, ϵ -капролактамом связан с комплексообразователем-ионом лантаноида через кислород карбоксильной группы. Методом РСА установлено, что вещества имеют островное строение, определены их структурные типы, кристаллографические параметры. Комплексы разных лантаноидов с никотиновой кислотой кристаллизуются в моноклинной сингонии и отличаются только содержанием кристаллизационной воды. Соединения с ϵ -капролактамом имеют одинаковый состав по ряду лантаноидов, но кристаллизуются в разных структурных типах: триклинный для комплексов цериевой группы, моноклинный - для иттриевой. Однако, несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки комплексов подобны NaCl.

Представлены магнитные характеристики и термическое поведение веществ в инертной и окислительной атмосферах. Кривые нагревания комплексов в инертной атмосфере и на воздухе имеют сходный характер и однотипны для комплексов разных Ln^{3+} : вначале происходит разложение катионных частей комплексов, затем разрушение анионов. При нагревании капролактамовых соединений до 200-210°C происходит обратимое изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую, для комплексов с никотиновой кислотой процессы протекают при 110-120°C. Методом РФА установлено, что продукты разложения на воздухе при 1000°C представляют собой смеси Ln_2O_3 , Cr_2O_3 и $LnCrO_3$.

Исследования магнитных свойств образцов были проведены на установке для измерения магнитной восприимчивости типа «Весы Фарадея», измерения проведены в диапазонах температурной устойчивости образцов, получены выражения в форме закона Кюри-Вейса и вычислен эффективный магнитный момент, который определяется наличием двух парамагнитных ионов. Отрицательные значения констант Вейса для исследованного набора свидетельствуют об антиферромагнитном характере взаимодействия между парамагнитными центрами в данных соединениях. Расхождение экспериментальных и расчетных значений в области низких температур может быть обусловлено переходом соединений из парамагнитного в антиферромагнитное состояние ниже 100К.

Полученные параметры определяют перспективные магнитные и термические свойства веществ как предшественников для низкотемпературного получения гетерометаллических оксидных керамических материалов, а также молекулярных магнетиков и термочувствительных материалов возвратного действия.

[1] Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: SCIENCE. 2020.266 с.

**ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ГЛИЦЕРИНА
В МИКРОПОРИСТОМ МОРДЕНИТЕ
ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Егорова М.И., Егоров А.В., Шеляпина М.Г.
СПбГУ, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: maryaverina@gmail.com

Разработка новых катализаторов на основе цеолитов требует не только детального понимания основных закономерностей формирования локальной микроструктуры адсорбированных частиц, но и выявления характеристик, влияющих на молекулярную подвижность в пористых системах. Для решения такого рода задач одним из наиболее перспективных методов является молекулярно-динамическое моделирование. В данной работе этот подход использован для описания поведения молекул глицерина в микропорах трехмерного цеолита со структурой морденита.

Моделирование проводилось с использованием пакета MDynaMix [1]. Моделируемая система представляла собой фрагмент молекулярной структуры морденита размером $2 \times 2 \times 4$, состоящей из 16 элементарных ячеек, заполненных различным количеством молекул глицерина. Периодические граничные условия использовались во всех трех измерениях. Структура морденита рассматривалась как жесткая система. Взаимодействия между атомами морденита и молекулами глицерина представляли собой сумму потенциалов Кулона и Леннарда-Джонса (6-12). Соответствующие параметры для атомов морденита были взяты из работ [2, 3], для молекулы глицерина – из работы [4]. Каждая система моделировалась в NVT -ансамбле при температуре 298 К. Время уравнивания составляло 2 нс, последующее моделирование – 5 нс. Также, для сравнительного анализа использовались ранее полученные данные моделирования объемной фазы глицерина [4].

В рамках данной работы детально рассмотрены особенности локальной микроструктуры, характера конформаций углеродной цепи, а также подвижности молекул глицерина в микропорах трехмерного цеолита со структурой морденита при различном заполнении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-23-00448).

[1] Lyubartsev A. P., Laaksonen A. //Comp. Phys. Comm. 2000, V. 128, P. 565–589.

[2] Grimme S. //J. Comput. Chem. 2006, V. 27, P. 1787–1799.

[3] Fang H., Kamakoti P., Ravikovitch P. I., et al. //Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, V. 15, P. 12882–12894.

[4] Egorov A.V., Lyubartsev A. P., Laaksonen A. //J. Phys. Chem. B 2011, V. 115, P. 14572–14581.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ $M_{1-x}Ch$ ¹Шерокалова Е.М., ¹Носова Н.М., ¹Селезнева Н.В., ^{1,2}Баранов Н.В.¹ИЕНиМ УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002²ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620137

e-mail: Elizaveta.Sherokalova@urfu.ru

Большинство халькогенидов переходных металлов со стехиометрическим составом 1:1 (MCh , где M -металл, Ch -халькоген) обладают структурой типа $NiAs$ и кристаллизуются в структурном типе $NaCl$. Для таких соединений характерна слоистая структура со связью между слоями от ионно-ковалентной (для соединений с малым отклонением от стехиометрического состава до Ван-дер-Ваальсовой (для соединений с большим отклонением от стехиометрического состава $M_{1-x}Ch$, $x \sim 0.5$). Свойства таких соединений определяются сортом атомов металла (M) и соотношением металл-халькоген. Для примера, соединение $Ta_{0.5}S$ обладает металлической проводимостью и является парамагнетиком. При замещении атомов тантала на атомы железа ($Ta_{0.5-y}Fe_yS$), обладающих магнитным моментом, парамагнетизм сохраняется. Однако, при внедрении Fe в соединениях $Ta_{0.5}Fe_yS$ наблюдается формирование дальнего ферромагнитного порядка ($y \sim 0.125$) с температурой Кюри T_C до 160 К. Такие результаты показывают, что, меняя локальное окружение атомов Fe , можно существенно влиять на спин и электронное состояние Fe и, следовательно, на физические свойства.

В настоящей работе с помощью метода твердофазных реакций синтезированы поликристаллические катиондефицитные соединения типа $M_{0.625}Ch$, а именно $Fe_{0.125}Ti_{0.5}S$ и $Fe_{0.125}Ta_{0.5}S$. Исследована их кристаллическая структура, магнитные и магниторезистивные свойства.

Полученные образцы $Fe_{0.125}Ti_{0.5}S$ и $Fe_{0.125}Ta_{0.5}S$ являются однофазными и соответствуют номинальному составу, что подтверждено результатами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Установлено, что, подбирая определенным образом исходное соединение, условия синтеза и последующих термообработок можно влиять не только на тип магнитного упорядочения, но и на значения таких функциональных характеристик, как температура магнитного упорядочения, коэрцитивная сила, магнитосопротивление. Так в соединении $Fe_{0.125}Ti_{0.5}S$, являющемся антиферромагнетиком ($T_N \sim 50$ К), отжига при различных температурах изменяют величину магнитосопротивления $\Delta\rho/\rho$ в пределах (7 – 35) %. А в соединении $Fe_{0.125}Ta_{0.5}S$, являющемся ферромагнетиком, в зависимости от скорости охлаждения температура Кюри варьируется от 90 К до 130 К. Такое поведение очевидно связано с изменением характера распределения железа в заданной слоистой матрице $M_{0.5}S$ и различием в спиновых состояниях атомов железа в различных слоях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00158).

[1] Freitas D.C. et al. // Phys. Rev. B 2016. 93. 1184512.

[2] Choi Y.J. et al. // Europhysics Letters 2009. 86. 37012.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ
ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ Fe-Pd
В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ C₂-C₄**

¹Попов А.А., ^{1,2}Варьгин А.Д., ³Афонникова С.Д., ³Бауман Ю.И., ³Мишаков И.В.,
¹Плюснин П.Е., ³Ведагин А.А., ¹Шубин Ю.В.,

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

³ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

e-mail: shubin@niic.nsc.ru

Сплавы на основе металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) проявляют высокую каталитическую активность в реакциях термического разложения углеводородов различной природы. Основным продуктом пиролиза углеводородов является углеродный материал (углеродные наноструктурированные волокна – УНВ), обладающий высокой удельной поверхностью и представляющий потенциальную ценность для использования в качестве каталитического носителя, сорбента, модифицирующей добавки для различных промышленных материалов. Оптимизация методов приготовления таких катализаторов и поиск наиболее активных сплавных композиций является актуальной задачей. При этом формирование микродисперсной пористой структуры исходных сплавов позволяет значительно повысить выход углеродного продукта

Предложен способ синтеза пористых сплавов Fe-Pd (0–10 ат.% Pd) на основе метода термического разложения многокомпонентных предшественников («single-source precursors»). Фазовый состав полученных сплавов преимущественно представлен твёрдыми растворами на основе объёмно-центрированной кристаллической решётки железа. Образцы сплавов Fe-Pd обладают разветвлённой 3D-микроструктурой, сформированной первичными зёрнами размером 0.5–1 мкм. Показано, что сплавы Fe-Pd проявляют более высокую, по сравнению с чистым железом, каталитическую активность в реакции разложения этилена и смеси насыщенных углеводородов C₂-C₄ с получением углеродных нановолокон (УНВ). Изучено влияние концентрации палладия на каталитические свойства сплавов Fe-Pd. В случае разложения этилена обнаружен экстремальный характер данной зависимости, с максимальным выходом УНВ равным 8.4 г/Г_{кат} для образца Fe_{0.98}Pd_{0.02} (550°C, 30 мин). При использовании смеси насыщенных углеводородов C₂-C₄ (650°C, 30 мин) выход УНВ растёт с увеличением содержания палладия от 0.4 (чистое Fe) до 8.6 г/Г_{кат} (сплав Fe_{0.90}Pd_{0.10}). По данным СЭМ, углеродный продукт представлен преимущественно нановолокнами диаметром 0.1-0.5 мкм. Полученный углеродный материал обладает низкой насыпной плотностью (30–60 г/л) и развитой поверхностью (200–250 м²/г).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00414).

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ
МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН
НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ**

Шубникова Е.В., Арапова М.В., Хохлова М.О., Брагина О.А., Немудрый А.П.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630128
e-mail: shubnikova@solid.nsc.ru

Перовскиты на основе ферритов лантана-стронция обладают смешанной кислород-электронной проводимостью и представляют большой интерес для их применения в качестве кислород-проницаемых мембран для процессов каталитического окисления углеводородов [1]. Тем не менее хорошо известно, что мембраны на основе ферритов лантана-стронция обладают достаточно низкими кислородными потоками. Увеличить кислородную проницаемость перовскитоподных оксидов можно путем введения сегнетоактивных катионов (Mo/W) в структуру перовскита, а также путем создания мембран с тонким газоплотным слоем. В этом отношении особый интерес представляет создание асимметричных микротрубчатых (МТ) мембран, в которых тонкий газоплотный слой расположен между пористыми, что обеспечивает механическую прочность мембраны и высокие транспортные свойства.

Целью данной работы является исследование кислородной проницаемости асимметричных микротрубчатых (МТ) мембран на основе оксидов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$), допированных катионами $\text{Co}^{3+/4+}$, W^{6+} , $\text{Mo}^{5+/6+}$.

Нестехиометрические оксиды состава $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Mo}, \text{W}$) были синтезированы стандартным керамическим методом. Асимметричные микротрубчатые мембраны были получены с помощью метода фазовой инверсии с использованием специальной автоматизированной установки. Структура и морфология полученные материалов исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и методов рентгеновской дифракции.

На основании кинетического анализа экспериментальных данных определены лимитирующие стадии процесса кислородного транспорта МТ мембран состава $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$; $\text{M} = \text{Co}, \text{Mo}, \text{W}$). Показано, что нанесение катализатора (серебра) на поверхность МТ мембраны со стороны низкого парциального давления кислорода приводит к увеличению кислородных потоков, что свидетельствует о контроле кислородной проницаемости процессами десорбции.

Продемонстрировано, что введение катионов $\text{Co}^{3+/4+}$, W^{6+} , $\text{Mo}^{5+/6+}$ в структуру оксидов $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.6$) приводит увеличению стабильности кислородных потоков в атмосфере, содержащей CO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-43-00130).

[1] Tan X., Shi L., Hao G., Meng B., Liu S. $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\alpha}$ perovskite hollow fiber membranes for oxygen permeation and methane conversion // Separation and Purification Technology– 2012. – V. 96. – P. 89-97.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ $\text{CaScAlSiO}_6:\text{Eu}^{+3}$

Глухова П.О., Разумкова И.А., Азаралин Н.О.
ТюмГУ, Ленина 15, Тюмень, Тюменская обл., 625003
e-mail: n.o.azaralin@utmn.ru

Благодаря особенностям своей электронной структуры, трехвалентный ион европия проявляет интенсивную фотолюминесценцию в видимом диапазоне при воздействии УФ-излучения и потому находит применение в качестве компонента светодиодов белого света [1]. В то же время структура матрицы для допирования оказывает большое влияние на эффективность люминесценции Eu^{+3} , поскольку ее оптические свойства сильно зависят от локальной кристаллической симметрии. На основании этого в качестве исследуемой матрицы было выбрано соединение CaScAlSiO_6 , имеющее моноклинную структуру и разнообразные кристаллохимические позиции для катионов [2].

Особый интерес представляет исследование аморфного состояния таких систем. По этой причине были получены две серии стекловидных люминофоров $\text{CaSc}_{1-x}\text{AlSiO}_6:\text{Eu}_x$ ($x = 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10$) путем сплавления в инертной атмосфере (Ar) («CSAS-Ar») и в атмосфере воздуха («CSAS-O₂») при температурах свыше 1500°C.

Люминесценция наблюдается во всех стеклах и определяется условиями синтеза. В CSAS-O₂ спектр содержит узкую полосу с максимумом в области 615 нм, обусловленную переходом $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ [3]. Для серии CSAS-Ar обнаруживается широкая полоса люминесценции в диапазоне 425–575 нм.

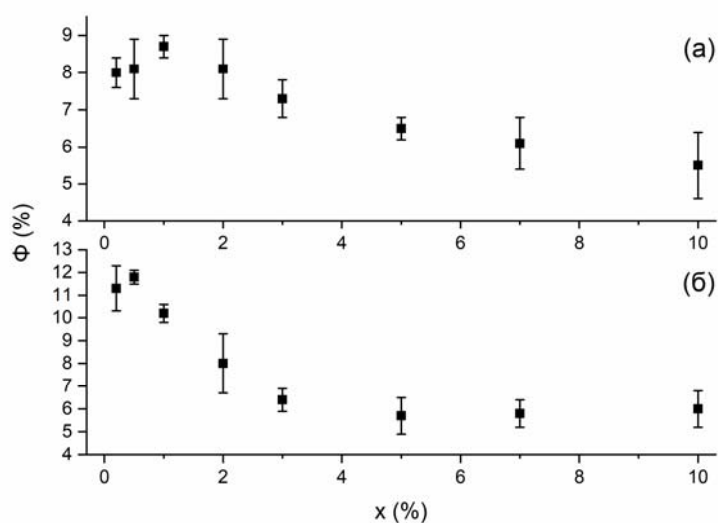


Рис. 1. Зависимость квантового выхода люминесценции (Φ) от содержания допирующего иона (а) CSAS-Ar; (б) CSAS-O₂.

Максимум квантового выхода люминесценции наблюдался при концентрациях допирующего иона 1 % для серии образцов CSAS-Ar и 0.5 % – для CSAS-O₂ (Рис. 1). Исследования квантового выхода проводились при длинах волны возбуждающего излучения (λ_{exc}) 365 и 450 нм; визуально была отмечена более высокая интенсивность фотолюминесценции при $\lambda_{exc} = 254$ нм. При уменьшении энергии возбуждающего излучения ($\lambda_{exc} = 450$ нм) наблюдалось снижение квантового выхода в каждой серии образцов.

[1] Xia Z., Xu Z., Chen M. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. №. 28. PP. 11214–11232.

[2] Ohashi H. // J. Japan. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol. 1978. V. 73. №. 9. PP. 267–273.

[3] Binnemans K. // Coord. Chem. Rev. 2015. V. 295. PP. 1–45.

ПРОЦЕССЫ АДГЕЗИИ/ДЕКОГЕЗИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ МЕМБРАН

¹Акимова О.В., ²Овчаров А.В., ³Горбунов С.В.

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Москва, 119991

²НИЦ “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, д. 1, Москва, 123182

³ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Ленинский проспект, 49, Москва, 119334

e-mail: akimova@physics.msu.ru

Сплавы на основе палладия, рассматриваемые в настоящей работе, Pd₉₃Y₇; Pd₉₄Ru₆; Pd_{1-x}Pb_x (x = 5; 20, числовые индексы указывают состав сплавов в массовых процентах), унаследовали уникальную избирательную водородопроницаемость палладия, имеют хорошие физико-химические характеристики и востребованы для ряда наукоемких технологий [1-3]. Цель настоящей работы – установление особенностей процессов адгезии/декогезии для диффузионных фильтров-мембран указанного элементного состава при их гидрировании из газовой фазы.

Образцы были изготовлены из металлов высокой степени чистоты (99.95%) методом холодного проката заготовок на четырехвалковом прокатном стане с промежуточными отжигами. Температура отжига выбиралась в зависимости от легирующего элемента (подробнее в [1, 2]). Гидрирование образцов Pd₉₃Y₇, Pd_{1-x}Pb_x проходило при температуре 573 К и давлении 16 атм. в установке типа Сиверста. Также образцы Pd₉₄Ru₆, Pd_{1-x}Pb_x и Pd₉₃Y₇ подвергались гидрированию в высокотемпературной ячейке [2] при температуре 573 К и давлении 10 атм. Время водородного воздействия в первом случае 2.5ч, во втором – 2ч.

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием растрового электронно-ионного микроскопа Helios NanoLab 600i получены изображения поверхности мембранных фильтров в обратно рассеянных и вторичных электронах. В результате проведения РЭМ исследований для образцов состава Pd₉₃Y₇ выявлены пластинчатое декогезионное повреждение поверхности и адгезия частиц свинца. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии определен элементный состав пластинок отслаивания и поверхности разрушения в результате декогезионного процесса. Образцы сплава Pd₉₄Ru₆ показали устойчивость к процессам адгезии/декогезии при обоих режимах гидрирования.

В результате проведенного исследования были получены новые сведения по протеканию процессов адгезии/декогезии на поверхности мембранных фильтров в указанных режимах гидрирования.

Часть экспериментальной работы выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский Институт» в Ресурсном Центре зондовой и электронной микроскопии.

[1] Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. 2006. Т. L. № 4. С. 36-40.

[2] Gorbunov S.V., Kannykin S.V., Penkina T.N., Roshan N.R., Chustov E.M., and Burkhanov G.S. // Russian Metallurgy (Metally). 2017. V. 2017. No.1. P. 54–59.

[3] Conde J.J., Maroño M., Sánchez-Hervás J.M. // Separation & Purification Rev. 2017. V. 46. P. 152–177.

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЗИЙ-СТРОНЦИЙ-ЛАНТОНИД СОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ЭВЛИТИНА

Боков А.И., Петьков В.И., Асабина Е.А.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, проспект Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022

e-mail: temabokov@mail.ru

Соединения и твердые растворы со структурой минерала эвлитина $\text{Vt}_4(\text{SiO}_4)_3$ привлекают внимание исследователей благодаря высокой стойкости к воздействию температуры и давления, агрессивных химических сред, широкому изоморфизму катионов и рассматриваются как перспективные материалы с регулируемыми свойствами: тепловым расширением, ионной проводимостью, каталитической активностью, эффективными оптическими и магнитными характеристиками. Силикаты, германаты, фосфаты и ванадаты со структурой эвлитина используются в качестве основы перспективных ЛТСС-устройств (Low Temperature Co-Fired Ceramic) для высокочастотных электронных приборов, оптических изоляторов – необходимых компонентов современных лазеров, матриц для твердотельных люминофоров [1].

Нами проведен направленный синтез фосфатов $\text{Cs}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{Eu}_{4+x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой эвлитина, включающих в себя продукты деления (цезий и стронций), лантанид (имитатор актинидов) и технологические элементы. Изучено фазообразование фосфатов, уточнена структура и исследовано тепловое расширение.

Поликристаллические фосфаты $\text{Cs}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{Eu}_{4+x}(\text{PO}_4)_3$ получали методом совместного осаждения солей из водных растворов с последующей термообработкой при температурах 1173–1473 К.

Фосфаты охарактеризованы методами рентгенографии (дифрактометр Shimadzu XRD-6000), электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа (микроскоп JEOL JSM-7600F с энергодисперсионным спектрометром OXFORD X-Max 80 (Premium)), ИК-спектроскопии (спектрофотометр FTIR-8400 с приставкой ATR). Исследование теплового расширения осуществляли на том же дифрактометре с использованием температурной приставки (Anton Paar ТТК 450) с дискретным режимом изменения температуры в интервале от 293 до 523 К с шагом 50–100 К.

По данным РФА изученные фосфаты $\text{Cs}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{Eu}_{4+x}(\text{PO}_4)_3$ образуют ограниченный твердый раствор ($0 \leq x \leq 4$) структурного типа эвлитина (пр. гр. $I\bar{4}3d$). Их нейтральный каркас образован волнистыми цепями искаженных MeO_6 -октаэдров, соединенных ребрами, и PO_4 -тетраэдров, соединяющихся с октаэдрами через вершины. Исследованные твердые растворы не претерпевают полиморфных переходов.

ИК-спектры полученных фосфатов по положению и форме полос поглощения типичны для фосфатов, кристаллизующихся в структурном типе эвлитина с пр. гр. $I\bar{4}3d$ и свидетельствуют об отсутствии рентгеноаморфных примесей.

Керамические образцы $\text{Cs}_x\text{Sr}_{12-2x}\text{Eu}_{4+x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 4$) при повышении температуры расширяются изотропно и имеют коэффициенты теплового линейного расширения $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = (9-12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Поскольку тепловое расширение керамики одинаково по всем направлениям, это не вызывает сдвиговых деформаций и сводит к минимуму возможность растрескивания материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00044).

[1] Vats B.G., Phatak R., Krishnan K., Keskar M., Sali S.K., Kannan S. // J. Alloy. Compd. 2017. V. 690. P. 561.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ПРОТОННЫЙ ГЕТЕРОПЕРЕХОД: ГЕРМАНИЙ ИЛИ IV ГРУППА - ТВЕРДЫЕ ГИДРОКСИДЫ II ГРУППЫ

¹Байков Ю. М., ²Лукошкин В.А.

¹Независимый исследователь, Санкт-Петербург, Россия

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: baikov.solid@gmail.com

В рамках сформулированных научных интересов XV симпозиума предлагается рассмотреть или уделить некоторое внимание к определенной группе, объектов физической химии, связанных, как правило, с электрохимическими аспектами, как направленного синтеза, так и уяснения прикладных возможностей, основанных на какой-либо группе (или группах) химических элементов. Именно в этом плане, но исходя из сложившейся реальности конкретных формирований персонального и/или административного характера, по предложению академика Б. П. Константинова почти полвека назад было поддержано образование подвижных виртуальных групп в Институте Иоффе с учетом весьма широких и разнообразных географически (включая Японию, например) контактов ФТИ и ЛПИ. Избегая некоторых деталей таких контактов, включая проекты РФФИ, Президиума РАН ИНТАС и DAAD, отметим, что такие контакты отмечались в открытых публикациях. Поэтому заметный интерес ведущих ученых к темам, которые нередко означаются и сейчас, как «физико-химические проблемы водородной энергетики» в разных вариантах, и которые весьма интенсивно поддерживались как внутри ФТИ, так и далеко за пределами РФ.

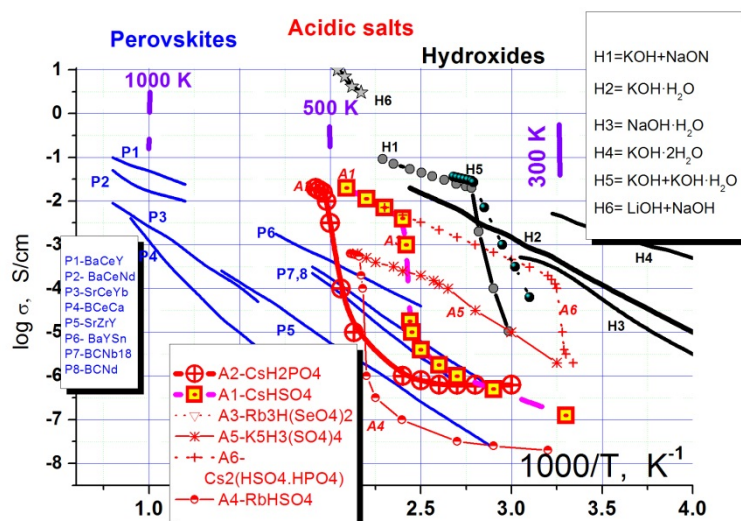


Рис. 1. Проводимость в трех семействах твердых протонных проводников

[1] Baikov Y.M., Ionic motion in various forms of solid-state alkali-metal hydroxides: Individual compounds, eutectic mixtures, and crystalline hydrates. 2012, Solid State Ion., v. 208 pp. 17-24.

[2] Baikov Y.M., Solid eutectics and crystalline hydrates of alkali hydroxides as proton-conducting electrolytes in cells with electrodes of graphite, silicon, and tin. 2012, Russ. J. Electrochem, v.48, 4.

ВЛИЯНИЕ ФТОРОКИСЛИТЕЛЯ XeF_2 НА ОПТИЧЕСКОЕ ПРОПУСКАНИЕ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ

¹Бреховских М.Н., ¹Ваймугин Л.А., ¹Винокурова В.В., ²Моисеева Л.В., ²Батыгов С.Х.

¹ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

²ИОФ РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991

e-mail: mbreh@igic.ras.ru

Фторидные стекла имеют широкий спектральный диапазон пропускания от 0,3 – 7,5 мкм, что предоставляет возможности их использования в качестве оптических материалов как в УФ, так и в видимом, ближнем и среднем ИК областях электромагнитного спектра. Одним из факторов, отрицательно влияющих на оптические свойства фторидных стекол, является присутствие кислородсодержащих примесей. Для решения данной проблемы предлагается использовать фторирующие агенты (ФА) [1]: фториды неметаллов, гидрофториды s-металлов, фторокомплексы d-металлов, межгаллоидные фторокомплексы, а также фториды d- и f-металлов в высших степенях окисления. Однако для каждой группы ФА характерны свои недостатки, например, недостаточная эффективность реакций замещения кислорода фтором, необходимость специфического оборудования для работы с жидкими или газообразными фторидами неметаллов. Поэтому в настоящей работе использовали фторокислитель XeF_2 – твёрдое кристаллическое соединение, разлагающееся только с выделением элементарного ксенона и атомарного фтора, с целью изучения его влияния на оптическое пропускание фторидных стекол в системе $\text{ZrF}_4(\text{HfF}_4)\text{--BaF}_2\text{--LaF}_3\text{--AlF}_3\text{--NaF}$ (ZBLAN(HBLAN)).

Образцы стекол получали высокотемпературным синтезом в атмосфере аргона при 850-900 °С с предварительной обработкой шихты дифторидом ксенона или без нее. Фторирование смеси компонентов шихты проводили в футерованном лейкосапфиром никелевом реакторе при 350 °С в течение 1,5 ч.

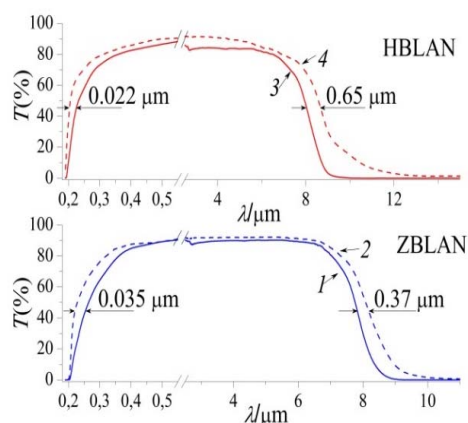


Рис. 1. Спектры пропускания синтезированных стекол: необработанных (1, 3); с предварительной обработкой XeF_2 (2, 4).

На спектрах пропускания необработанных фторцирконатных и фторгафнатных стекол (рис. 1, спектры 1 и 3) присутствует полоса поглощения, соответствующая ОН-группе (2,9 мкм), которая исчезает на спектрах пропускания стекол, полученных из обработанной шихты (рис. 1, спектры 2 и 4). При этом происходит расширение области пропускания обработанных стекол как в УФ, так и в ИК диапазоне. Это связано с удалением кислородсодержащих примесей, вследствие их взаимодействия с атомарным фтором. В ИК области удаление кислорода приводит к замещению связей металл-кислород на более низкочастотные связи металл-фтор. УФ край пропускания смещается в коротковолновую сторону, в результате удаления электронов с локальных уровней над валентной зоной стекла под действием сильного окислителя фтора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00586).

[1] Бреховских М.Н., Федоров В.А. Очистка фторидов от примесей для синтеза оптических материалов // Неорганические материалы. 2014. т. 50. № 12. с. 1363-1368.

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ХАНСЕНА ДЛЯ СЛОИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ТАНТАЛА

Никонов К.С., Меншикова Т.К., Бреховских М.Н.
 ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991
 e-mail: NikonovK.S@yandex.ru

Важным методом получения низкоразмерных материалов на основе слоистых дихалькогенидов переходных элементов (TMDC) является жидкофазная эксфолиация. Эффективность этого процесса зависит в том числе от природы жидкой фазы, в которую погружают исходный поликристаллический порошок TMDC. В тех случаях, когда в качестве эксфолирующего фактора применяется обработка ультразвуковыми волнами, распространенным выбором жидкой фазы является *n*-метилпирролидон (NMP). Актуальной задачей является поиск альтернатив токсичному и огнеопасному NMP.

Теория растворимости Хансена позволяет описать растворитель с помощью трех параметров: полярного δ_p , дисперсионного δ_d и водородного δ_h , характеризующих межмолекулярные, лондоновские дисперсионные и водородные взаимодействия между частицами. Хансеновский подход может быть распространен на наночастицы TMDC, что позволяет оценить, насколько тот или иной растворитель подходит для получения наночастиц исследуемого TMDC.

Точный расчет параметров δ_p , δ_d и δ_h наночастиц является сложной и ресурсоемкой задачей, поэтому для приближенной оценки, достаточной для практического применения, была использована методика, описанная в [1]: фиксированное количество TaX_2 ($X = S, Se, Te$) помещали в растворитель с известными параметрами, подвергали обработке ультразвуком (30 мин), центрифугировали (9000rpm) и измеряли оптическое поглощение маточного раствора. Время центрифугирования корректировали с учетом вязкости растворителя, так, чтобы для каждого растворителя оно было эквивалентно 30 мин в NMP. Оптическое поглощение маточного раствора является функцией концентрации, что позволяет учесть количество наночастиц TMDC в растворе, не измеряя его непосредственно.

Хансеновские параметры TMDC (см. таблица) были рассчитаны по формуле (1) на основе полученных данных о их поглощении и известных параметров растворителей, где c_s – величина поглощения для *i*-того растворителя:

$$\delta_i = \frac{\sum_s c_s \delta_{s,i}}{\sum_s c_s}. \quad (1)$$

Таблица. Оценка хансеновских параметров наночастиц TaX_2 ($X = S, Se, Te$)

	δ_p	δ_d	δ_h
2H-TaS ₂	9.50	17.80	7.85
2H-TaSe ₂	10.40	17.30	11.10
2H-TaTe ₂	8.00	16.65	10.85

Наилучшие результаты эксфолиации достигаются при минимизации разницы между хансеновскими параметрами TMDC и применяемого растворителя, что позволяет использовать полученные результаты для подбора оптимального растворителя или смеси растворителей для получения наночастиц слоистых дихалькогенидов тантала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

[1] Matthew S. Gilliam, Ahmed Yousaf, Yuqi Guo. и др. // Langmuir. 2021. Т. 37, № 3. С. 1194–1205.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Li-Eu-O

Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т.
 ИОНХ РАН, Ленинский проспект, 31, г. Москва, 119071
 e-mail: gbuzanov@yandex.ru

Кристаллиты системы Li-Eu-O представляют интерес для создания оптических и магнитных материалов. Помимо разработки методов синтеза чистых образцов фаз, необходимым условием получения функциональных материалов с воспроизводимыми свойствами является детальное изучение реализующихся фазовых равновесий в широком диапазоне параметров состояния (T , $p(\text{O}_2)$, концентрации компонентов), в том числе с учётом возможности образования твёрдых растворов. В настоящей работе в качестве прекурсоров были использованы Li_2CO_3 , Eu_2O_3 (ос. ч.) и LiH (98%). Смеси прекурсоров с заданным соотношением компонентов-металлов подвергали механохимической активации (Retsch MM400, размольные стаканы и шары с футеровкой ZrO_2). Синтез на воздухе проводили в муфельной печи, для синтеза в среде высокочистых Ar , H_2 или смеси $\text{Ar} + 5\%\text{H}_2$ применяли проточную кварцевую трубку-реактор и трубчатую печь.

Наряду с LiEuO_2 [1], было подтверждено существование смешанновалентных (Eu^{II} , Eu^{III}) фаз $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_{8-\gamma}$ (в α и β -форме) [2] и $\text{LiEu}_3\text{O}_{4-\delta}$ [3], а также протяженных твёрдых растворов (*ss*, solid solution) Li_2O в монооксиде $\text{EuO}_{1-\varepsilon}$ и сесквиоксиде Eu_2O_3 европия, растворимость лития в которых оценочно составляет не менее 50 и 30 мол. %, соответственно. Образование Eu_3O_4 [4] в условиях эксперимента зафиксировано не было. Была построена x - y -проекция p - T - x - y -фазовой диаграммы системы Li-Eu-O (рис. 1) [5]. Номера полей соответствуют трёхфазным равновесиям: 1- LiEuO_2 -*ss* Eu_2O_3 - $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 3- Eu_2O_3 - EuO - LiEu_3O_4 , 4- LiEu_3O_4 - Eu_2O_3 - $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 6- LiEu_3O_4 - LiEuO_2 - $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 7- *ss* Eu_2O_3 - LiEuO_2 - Li_2O , 10- LiEuO_2 - Li_2O -*ss* LiEu_3O_4 , 11- LiEuO_2 - Li_2O - Li_2O , 13- Li_2O -*ss* EuO -*ss* LiEu_3O_4 , 14- Li - Li_2O -*ss* EuO , 16- Li - Li_2O - Eu и двухфазным: 2- *ss* Eu_2O_3 - $\text{Li}_2\text{Eu}_5\text{O}_8$, 5- *ss* Eu_2O_3 - Li_2O , 8- *ss* EuO -*ss* LiEu_3O_4 , 9- LiEuO_2 -*ss* LiEu_3O_4 , 12- *ss* EuO - Li , 15- Li_2O - Eu_2O_3 ,
 16- Li - Li_2O - Eu .

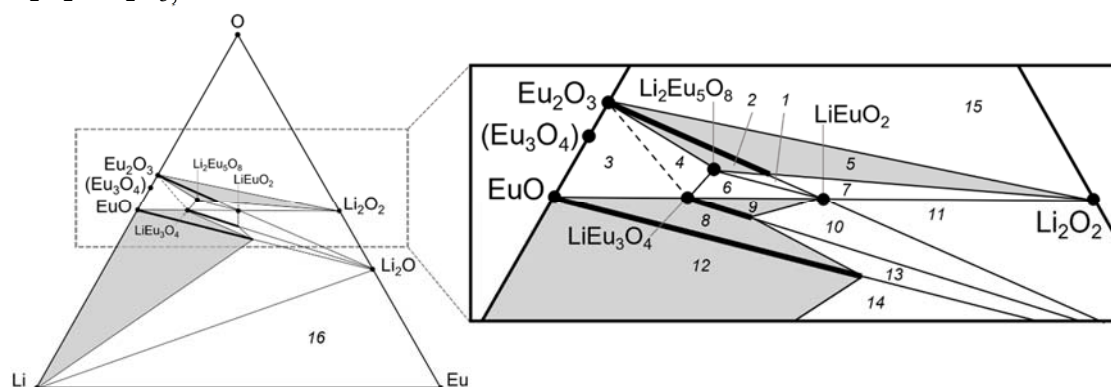


Рис. 1. Субсолидусные равновесия в системе Li-Eu-O.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00576).

- [1] Hashimoto Y. et al. // Chem. Mater. 2002. 14(8), 3245–3251. doi: 10.1021/cm010728u.
 [2] Nyokong T. et al. // Inorg. Chem. 1982. 21(1), 398–401. doi: 10.1021/ic00131a071.
 [3] Bärnighausen H. // ZAAS. 1967. 349(5-6), 280–288. doi: 10.1002/zaas.19673490508.
 [4] Ahn K. et al. // 2009. J. Appl. Phys. 106(4), 043918. doi: 10.1063/1.3204662.
 [5] Buzanov G.A., Nipan G.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. Accepted manuscript.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ТАНТАЛА В МЕДНОЙ МАТРИЦЕ И КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

^{1,2,3}Дудина Д.В., ¹Григорьева Т.Ф., ¹Ухина А.В., ¹Девяткина Е.Т., ¹Восмериков С.В.,
²Маркушин В.В., ⁴Ковалева С.А., ¹Ляхов Н.З
¹ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
²ИГиЛ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090
³НГТУ, просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630090
⁴ОИМ НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072
e-mail: grig@solid.nsc.ru

Медные сплавы обладают высокой электро- и теплопроводностью и широко используются в различных отраслях электротехнической промышленности, однако такие сплавы имеют низкую механическую прочность, повысить которую можно за счет введения высокодисперсных, термически устойчивых модификаторов с высокой твердостью. Карбиды тугоплавких металлов обладают этими свойствами и могут быть использованы для дисперсного упрочнения пластичных металлов. Механохимический синтез карбидов в системах с высокой энтальпией их образования позволяет получить частицы карбидов, равномерно распределенные в металлической матрице. Консолидация механохимически синтезированных композитов металл/карбид с сохранением высокой дисперсности и равномерности распределения частиц карбидов в металле может быть обеспечена электроискровым спеканием.

Цель работы - исследование фазового состава, структуры и свойств композитов, полученных электроискровым спеканием механически обработанных смесей Та-С-Си.

Концентрация меди в смесях составляла 30 и 50 мас.%. Молярное соотношение Та:С = 2:1. Механохимический синтез карбидов тантала в металлической матрице проводили в планетарной шаровой мельнице с водяным охлаждением. Время механической обработки составляло 20 и 12 мин для составов с 50 и 30 мас.% Си соответственно. Спекание проводили на установке SPS Labox 1575 при 980°C.

Рентгенофазовым анализом в смеси (2Та-С)+50 мас.% Си после механической обработки не идентифицированы какие-либо определенные фазы, после спекания в материале присутствуют Си и Та₂С. Относительная плотность спеченного материала составила 95%.

В продуктах механической обработки смеси (2Та-С)+30 мас.% Си формируются фазы Та₂С и ТаС. Частицы порошка представляют собой плотные агломераты с равномерной микроструктурой, в них отсутствуют области, обогащенные медью. В спеченном из этого порошка композите присутствуют фазы ТаС и Та₂С. Пористость композита, определенная методом обработки оптических изображений шлифов, составила 2%. Композиты характеризуются равномерным распределением субмикронных частиц карбидов тантала в объеме композиционных агломератов.

Твердость по Виккерсу композита Та₂С/50 мас.% Си составляет 490 ± 50 НВ₁, что в 10 раз выше твердости меди. Твердость композита, полученного спеканием механически обработанной смеси (2Та-С)+30 мас.% Си, составила 715 ± 55 НВ₁. Композиты Та₂С/50 мас.% Си представляют интерес в качестве электротехнических материалов с повышенными механической прочностью и электроэрозионной стойкостью.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН, номера государственной регистрации 121032500062-4 и 1021101115342-6.

РАСТВОРИМОСТЬ ЦИРКОНИЯ В БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

^{1,2}Кориневская Г.Г., ^{1,2}Еремяшев В.Е., ¹Живулин Д. Е., ²Рассомахин М.А.

¹ЮУрГУ, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080

²ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Ильменский заповедник, Миасс, 456317

e-mail: galkor@yandex.ru, vee-zlat@mail.ru

Важным элементом исследования структуры и свойств новых матричных материалов для переработки и хранения больших объемов высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) является изучение растворимости имитаторов радиоактивных элементов в стеклообразующих системах, моделирующих матрицы для их утилизации [1]. Цирконий является одним из распространенных компонентом ВАО, и его добавление в матрицах на основе боросиликатных стекол, которое может достигать 20 мол.%, оказывает существенное влияние на многие физико-химические свойства синтезируемых материалов [2]. В рамках изучения растворения циркония в матричных материалах, синтезированных методом быстрого охлаждения расплава, выполнено исследование структурных особенностей образцов стеклокерамических материалов цезий- и рубидийсодержащих алюмоборосиликатных систем с добавлением 10 мол. % ZrO_2 .

При исследовании синтезированных стеклокерамических материалов установлено, что процесс растворения циркония в цезий- и рубидийсодержащих алюмоборосиликатных материалах связан с сосредоточением большей его части (7–9 мол.%) в структуре стекла. При низком содержании цезия или рубидия (до 3 мол.%) независимо от содержания катионов щелочноземельных металлов происходит формирование однородной сетки стекла с вхождением большей части ионов циркония в структурные единицы стекла с обособлением избыточного циркония в виде включений кристаллов бадделеита. При синтезе цезийсодержащих образцов с более высоким содержанием цезия (около 5–7 мол.%) происходит формирование алюмоборосиликатной сетки стекла с более высоким присутствием ионов циркония с одновременным уменьшением доли бадделеита и кристаллизацией цезиевого поллукита. В рубидийсодержащих образцах наблюдаемое уменьшение доли бадделеита не связано с изменением присутствия циркония в стекле, а обусловлено кристаллизацией цирконосиликата рубидия.

Таким образом, внесение 10 мол.% ZrO_2 является избыточным во всем диапазоне изученных составов модельных матричных материалов и приводит к формированию неоднородных стеклокерамических материалов с иммобилизацией ионов циркония в структуре стекла (7.5–9 мол.%) и кристаллических фазах (1–2.5 мол.%). Более низкое содержание цезия и рубидия в составе матричных алюмоборосиликатных материалов является предпочтительным для иммобилизации циркония в структуре стекла вследствие большей однородности получаемых стеклокерамических материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание ГЗ № 075-00880-22-00), гранта Российского научного фонда № 22-23-20024, <https://rscf.ru/project/22-23-20024/>.

[1] Eremyashev V.E., Zherebtsov D.A., Polozova V.V., Naifert S.A., Korinevskaya G.G., Shtenberg M.V. // Inorganic Materials. 2021. Т. 57. № 1. С. 68-77.

[2] Quintas A, Caurant D, Majerus O, Loiseau P, Charpentier T, Dussossoy J-L. ZrO_2 // J Alloys Compd. 2017; 714:47–62.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ СТАЛЬНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ НА КОНТАКТЕ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ МАТРИЧНЫМИ БОРОСИЛИКАТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

^{1,2}Лебедев А.С., ^{1,2}Еремяшев В.Е., ^{1,2}Кориневская Г.Г., ²Рассомахин М.А.

¹ЮУрГУ, пр-т Ленина, 76, Челябинск, 454080

²ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Ильменский заповедник, г. Миасс 456317

e-mail: Lebedev.a.s@bk.ru

Атомная промышленность образует большие объемы высокорadioактивных отходов (ВАО), которые иммобилизируют в прочных стеклообразных или частично кристаллизованных матрицах с заливкой в расплавленном состоянии в контейнеры из легированной нержавеющей стали. Важным моментом длительного использования заполненных контейнеров является их коррозионная устойчивость. Выполненное нами исследование направлено на изучение структурно-химических изменений в зоне высокотемпературного контакта легированной нержавеющей стали и модельных натрий-кальциевых алюмоборосиликатных расплавов с добавками щелочноземельных элементов, имитирующих матричные материалы с ВАО [1].

Для проведения эксперимента из стали 08X18H10 (AISI 304H, 1.4948) были изготовлены мини-контейнеры, на внутреннюю поверхность которых разными методами наносилось дополнительное защитное покрытие из никеля. В каждый контейнер засыпалось предварительно выплавленный и раздробленный модельный алюмоборосиликатный матричный заданного состава. Загруженные контейнеры устанавливались в нагретую электропечь и нагревались до температуры плавления матричного материала. После образования расплава и выдержки в течении определенного времени они извлекались и охлаждались на воздухе [2]. В результате исследования методом электронной микроскопии продольных полированных срезов контейнеров после высокотемпературного

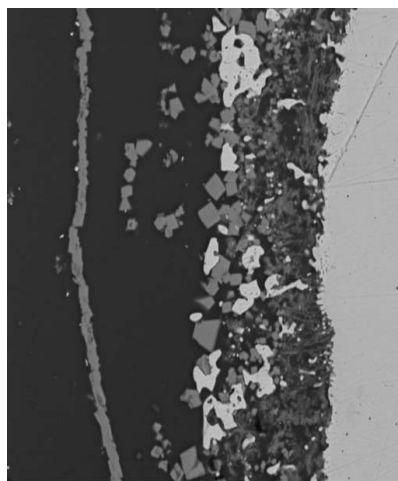


Рис. 1. Контактная зона контейнера и матричного материала

эксперимента в зоне контакта матричных материалов и контейнером установлено образование выраженной контактной пленки, состоящей шпинели ($\text{Fe}(\text{FeCr})_2\text{O}_4$) и обособленного металлического Ni (рис. 1). Толщина этой контактной пленки и ее морфология зависят от химических особенностей расплава, его вязкости, наличия и способа нанесения дополнительной защитного покрытия из никеля на внутреннюю поверхность контейнера до его заполнения. При сравнении полученных результатов сформулированы условия, обеспечивающие минимальное повреждение поверхности стальных контейнеров из стали 08X18H10 (AISI 304H, 1.4948) в процессе разлива расплавленных модельных натрий-кальциевых алюмоборосиликатных расплавов с добавками щелочноземельных элементов, имитирующих матричные материалы с ВАО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-20024, <https://rscf.ru/project/22-23-20024/>).

[1] Еремяшев В.Е., Жеребцов Д.А., Живулин В.Е. и др.// Неорганические материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 1033–1040.

[2] Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г., Лебедев А.С., Блинов И.А.// Электротехнология, 2023 №3 С. 28–37.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТА ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННОГО 3d-МЕТАЛЛАМИ

¹Каймиева О.С., ¹Боровикова Ю.А., ¹Буянова Е.С., ²Петрова С.А.

¹УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

²ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: olga.kaimieva@urfu.ru

Оксидные соединения с ионным типом проводимости относятся к перспективным материалам мембран для твердотельных электрохимических устройств для преобразования энергии, разделения газов и контроля их парциального давления. Несмотря на ряд существенных недостатков (высокая химическая реакционная способность и неустойчивость в восстановительной атмосфере) соединения на основе оксида висмута по-прежнему привлекают большое внимание исследователей благодаря высоким значениям кислородно-ионной проводимости (1 См/см при 800°C [1]). Среди таковых выделяют вольфрамат висмута состава $\text{Bi}_{23}\text{W}_5\text{O}_{46.5}$, способный стабилизировать кубическую или тетрагональную структуру оксида висмута при комнатной температуре. Введение в его структуру 3d-металлов в литературе не показано, и потому представляет интерес для изучения возможности формирования однофазных соединений и влияния на электропроводность соединений.

Поэтому целью настоящей работы является получение $\text{Bi}_{23}\text{W}_5\text{O}_{46.5}$, замещенного ионами железа, марганца, меди, никеля и кобальта, изучение структуры и электрофизических характеристик.

Образцы получали по стандартной керамической технологии с многоступенчатыми отжигами в муфельной печи в интервале 600-900°C и с промежуточными перетираниями после каждой стадии синтеза. По результатам рентгенофазового анализа основная фаза во всех случаях имеет тетрагональную структуру (пр. гр. $I41$). Электропроводность образцов определяли методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000X) с использованием двухконтактной ячейки в интервале температур 850-200°C в режиме охлаждения. По полученным годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности образцов. Найдено, что при допировании электропроводность несколько возрастает.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание № 123031300049-8).

[1] Wind J., Auckett J.E., Withers R.L. et al.//Acta Cryst. 2015. V. B71. P. 679–687.

СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Bi-Nd-Fe-Co-O НА ВОЗДУХЕ

^{1,2}Карпов О.Н., ²М.В. Томкович, ²Тугова Е.А.

¹СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376

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

e-mail: onkarpov@etu.ru

Перовскитоподобные оксиды системы Bi-Nd-Fe-Co-O активно исследуются в связи с потенциальными возможностями создания различного рода устройств (датчики, катализаторы, пьезокерамика) на их основе. К настоящему времени наиболее изученными являются псевдобинарные разрезы $\text{BiFeO}_3\text{-NdFeO}_3$ [1] и $\text{NdCoO}_3\text{-NdFeO}_3$. Создание новых материалов на основе исследуемой системы предполагает применение системного подхода, базирующегося на установлении фазовых отношений системе Bi-Nd-Fe-Co-O: получении и исследовании термической устойчивости перовскитоподобных фаз переменного состава.

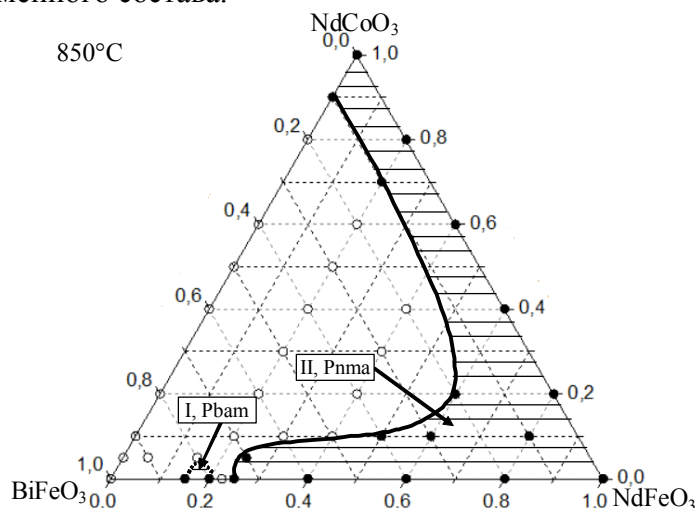


Рис. Фазовые отношения в системе Nd-Fe-Co-Bi-O на воздухе. Черные кружки обозначают однофазные составы.

Образцы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ получали методом глицин-нитратного горения при мольном соотношении $G/N = 0.25\text{-}0.35$ по методике, описанной в [2]. Термическая обработка полученных композиций (обозначены точками на рисунке) осуществлялась в муфельной печи на воздухе.

Фазовый состав исследуемых образцов контролировали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab 3. Элементный состав и микроструктуру керамических образцов исследовали на сканирующем микроскопе Quanta FEI 200.

В настоящей работе было показано, что перовскитоподобные фазы образуются непосредственно в процессе горения. Отжиг исходных образцов при 850°C на воздухе, позволил установить область гомогенности перовскитоподобных фаз с различными кристаллическими структурами: **I – Pbam** и **II – Pnma** (указаны штриховкой на рисунке). В многофазных образцах помимо перовскитоподобной фазы переменного состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ были обнаружены твердые растворы на основе Bi_2O_3 и Co_3O_4 .

Данные настоящей работы потенциально могут расширить применение существующих материалов на основе изучаемой системы и стать основой новых технологий.

Дифракционные измерения были выполнены на оборудовании инженерингового центра СПбГТИ(ТУ).

[1] Tugova E.A., Karpov O.N., Yastrebov S.G., Besedina N.A. //Nano Express. 2020. 1 010064.

[2] Карпов О.Н., Томкович М.В., Тугова Е.А. //ЖОХ. 2018. Т. 88, № 10. С. 1692–1698.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 4f-МЕТАЛЛАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

Кашфразьева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И.
ФГБОУ ВО «КНИТУ», ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015
e-mail: Kashfrazieva_Lesea@mail.ru

При создании новых материалов на основе диоксида титана, в ряде случаев используют их наноразмерные композиции с диоксидом циркония, реакционная активность, поведение, строение, свойства которых в значительной мере определяются фазовым составом, морфологией и размерами частиц прекурсоров [1, 2]. Существенное повышение механической прочности и ударной вязкости диоксид-циркониевой керамики может быть достигнуто за счет введения модифицирующих добавок 4f-металлов, способствующих фазовому переходу метастабильной тетрагональной модификации ($t\text{-ZrO}_2$) в стабильную моноклинную фазу ($m\text{-ZrO}_2$) под действием микронапряжений [3].

Оксидные системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ получали электрохимическим методом, в основе которого положен электролиз с титановым анодом, в водной среде в присутствии хлорид-ионов, ионов циркония (IV) и редкоземельных элементов (La, Y, Ce). Показано, что интенсивность процесса анодного растворения титана в значительной степени зависит от ионного состава электролита и концентрации хлорид-ионов.

Взаимодействие ионов металлов с электрогенерированными реагентами (OH^- , в частности) молекулами воды обеспечивает формирование гетерогенной системы с первичными частицами твердой фазы. Агрегирование частиц твердой фазы, способствует получению крупных частиц оксидной системы.

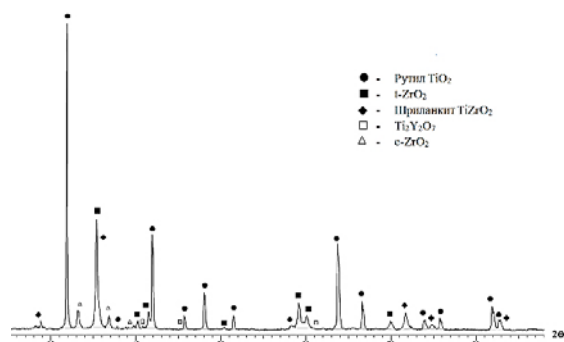


Рис. 1. Дифрактограмма оксидной системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, термообработанной при 1100°C .

Согласно данным рентгенофазового анализа формирование бинарного кислородного соединения $\text{Ti}_2\text{Y}_2\text{O}_7$ в системе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ способствует фазовому переходу с возникновением кубической фазы диоксида циркония после термической обработки и стабилизации. Присутствие TiZrO_2 со структурой шриланкита способствует стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония, характеризуемой относительно однородным распределением частиц по размерам.

Регулирование фазового состава на стадии синтеза позволит повысить механическую прочность, коррозионную устойчивость и спекаемость керамики на основе оксидов титана и циркония [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-01508-23-00.

[1] Nadeem M., Tungmunnithum D., Hano Ch., Haider Abbasi B., Salman Hashmi S., Ahmad W. & Zahir A. // GCLR. 2018. V. 11, № 4. P. 492–502.

[2] Dongfang Zh., Fanbin Z. // Applied Surface Science. 2010. V. 257, № 3. P. 867-871.

[3] Flegler A.J., Burye Th. E., Yang Q., Nicholas J. D. // Ceram. Int. 2014. V. 40, № 10B. P. 16323-16335.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
ЗАМЕЩЕНИЯ АЛЮМИНИЕМ НА СТРУКТУРУ,
МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕРМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ИТТРИЕВОГО ФЕРРИТА-ГРАНАТА**

¹Киселева Т.Ю., ¹Лазарева Е.В., ²Уянгаа Э., ²Энхменд В., ³Тяпкин П.Ю.,
¹Комлев А.С., ¹Ильин М.В., ¹Иваненко И.П., ⁴Марков Г.П., ²Жаргалан Н.,
³Григорьева Т.Ф., ²Сангаа Д.

¹МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

²Институт физики и технологии Монгольской Академии наук, Улан-Батор, Монголия

³Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Институт физики земли им. О.Ю. Шмидта, Москва, Россия

e-mail: Kiseleva.tyu@gmail.com

Возникший современный интерес к теме ферритов обусловлен возможностью их применения в виде субмикронных и наноразмерных частиц в биомедицинских задачах. В частности, магнитотермии и абляции патологических клеток [1-2], методах, основанных на локальном разогреве ферримагнитных частиц в переменном магнитном поле. Специфические магнитные свойства частиц феррита до функционализации его поверхности для магнитотермии могут быть оптимизированы различными способами: формой, размерным распределением, а также направленным легированием. Сравнительный анализ разных составов ферритов показывает, что иттриевый феррит со структурой граната, $Y_3Fe_5O_{12}$, по сравнению с шпинельными составами обладает большей способностью к разогреву в переменном магнитном поле, что делает его весьма перспективным [1-3]. Результаты предварительных исследований показали, что селективность ионов алюминия к замещению железа в одном из двух возможных кислородных окружениях в кристаллической решетке граната может быть чувствительна как к методу приготовления и термической обработке, так и к концентрации легирующего элемента.

В настоящей работе методом золь-гель из нитратов солей синтезированы наноразмерные частицы состава иттриевого феррита со структурой граната – $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ($x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$). Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, Рамановской и Мессбауэровской спектроскопии, измерением полевых и температурных зависимостей намагниченности насыщения и магнитокалорического эффекта в переменном магнитном поле проведено исследование влияния легирования алюминием на кристаллическую структуру, магнитные и магнитотермические свойства частиц железо-иттриевого граната.

Установлено, что легирование алюминием приводит к ослаблению суперобменного взаимодействия, что обусловлено распределением алюминия по двум кислородным окружениям в кристаллической решетке. Показано, что легированием немагнитными катионами структуры граната возможно модулировать величину разогрева частиц в переменном магнитном поле.

[1] Aono H., Yamano Y. et al. // *Ceramics International*. 2015. V. 41, No. 7. P. 8461–8467.

[2] Hirazawa H., Matsumoto R. et al. // *J. Ceram. Soc. of Jap.* 2021. V. 129, No. 9. P. 579–583.

[3] Kiseleva T., Abbas R., Martinson, K., et al. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, No. 16. 2733.

СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ПОДГРУППЫ Ti И V ПРЯМОЙ КАРБИДИЗАЦИИ МЕТАЛЛА

Кочанов Г.П., Ковалев И.А., Рогова А.Н., Чернявский А.С., Солнцев К.А.
ИМЕТ РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334
e-mail: vankovalskij@mail.ru

Традиционные способы получения [1, 2] включают в себя 3 основных стадии: синтез порошков, формование и спекание. В данной работе для синтеза керамики на основе карбида подгруппы Ti и V использован способ окислительного конструирования, который позволяет создать керамических изделий в результате полной карбидизацией металлических заготовок [3]. В результате прямой карбидизацией циркониевого проката в атмосфере смеси газообразных аргона и этилена синтезирован компактный стехиометрический карбиды подгрупп Ti и V циркония ZrC заданной формы. Формирование керамики происходит в результате взаимодействия металла с газообразным этиленом и при поглощении углерода, образующегося на реакционной поверхности при пиролизе C₂H₆.

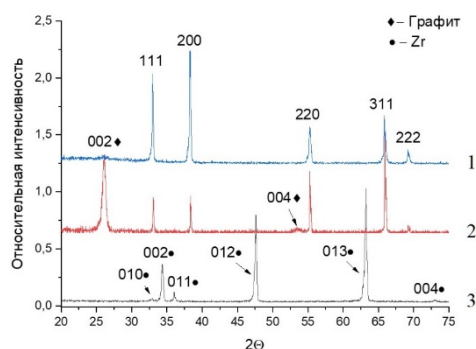


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых образцов: 1 – порошковая проба ZrC; 2 – поверхность ZrC; 3 – исходный цирконий.

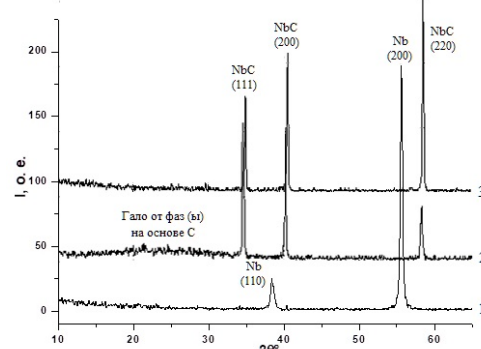


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов: 1 – исходный ниобий; 2 – порошковая проба NbC; 3 – поверхность NbC.

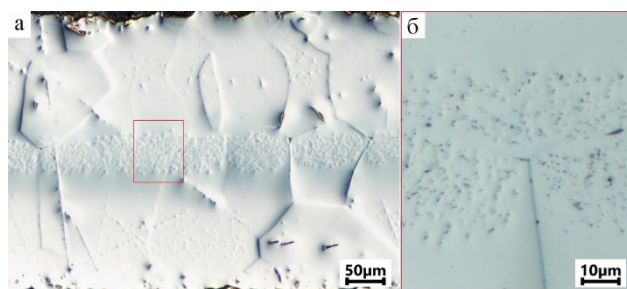


Рис. 3. Поверхность поперечного шлифа образца ZrC.

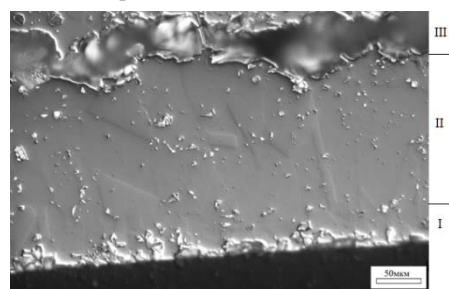


Рис. 4. Поверхность поперечной шлифа образца NbC (I – внешний слой; II – внутренний слой; III – центральная область образца).

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 075-00715-22-00 (ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова РАН) и гранта №17072ГУ/2021 Фонда содействия инновациям.

- [1]. Tamoghna Ch., Lingappa R., Vikram J. // J. Mater. Res. 2015. V. 30. № 12. P. 1876 – 1886.
[2]. M. Woydt, H Mohrbacher. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2014, V. 49, P. 212-218.
[3]. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. // Докл. Академии Наук. 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.

СИНТЕЗ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Zr-U и Zr-Nb

Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Ситников А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.
ИМЕТ РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334
e-mail: vankovalskij@mail.ru

Керамика на основе нитридов металлов подгруппы титана может выполнять функцию матрицы, в состав которой вводят активные добавки нитридов урана и трансуранидов [1-3], либо добавки в виде фаз, изменяющих её характеристики.

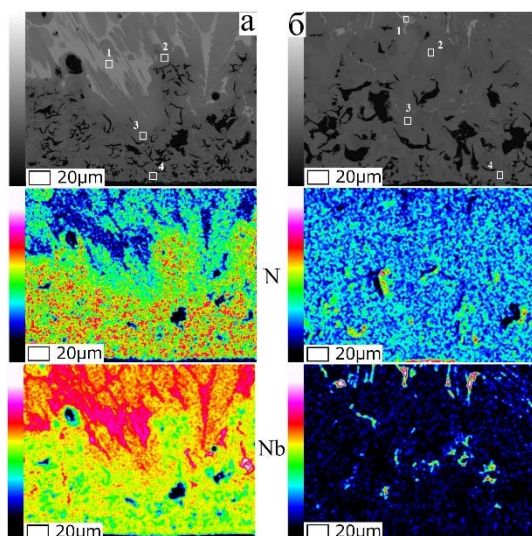


Рис. 1. Элементное картирование поверхности поперечного шлифа образца, содержащего 5 масс % Nb после нитридации при 1900 C в течение 6 мин (а) и 21 мин (б)

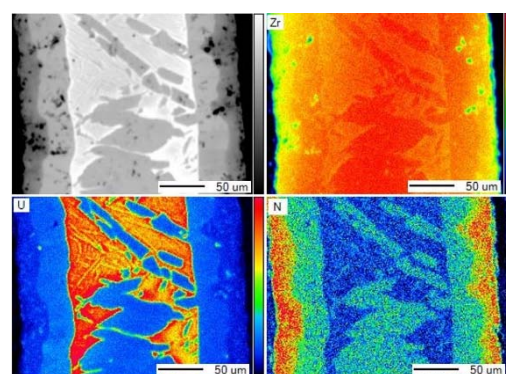


Рис. 2. Элементное картирование поверхности поперечного шлифа, содержащего 2 масс % U после нитридации при 1900 C в течение 6 мин.

Вследствие сложности компактирования порошков тугоплавких нитридов, разработка одностадийного синтеза керамики, определение свойств, общих закономерностей формирования структуры, субструктуры и кинетики роста представляют значительный научный интерес.

В ходе высокотемпературного насыщения твердых растворов ниобия в цирконии азотом для каждого состава происходит распад твердого раствора $Zr(Nb)$ с образованием композитных структур $Zr_{1-x}Nb_xN - (ZrN_{1-n}/\beta\text{-тв. р-р Zr в Nb}) - Zr_{1-x}Nb_xN$. При нитридации гетероструктур происходит взаимодействие нитрида циркония с β -ниобием, что завершает нитридизацию исходного твердого раствора $Zr(Nb)$.

В ходе высокотемпературного насыщения азотом для каждого состава происходит распад твердого раствора $Zr(U)$ с образованием композитных структур $ZrN - (ZrN_{1-n}/U_x\text{Э}_y/U) - ZrN$, (где Э—O, N). При распаде твердого раствора происходит образование нитрида циркония и выделение фазы металлического урана, аккумулирующего содержащиеся в исходном твердом растворе примеси, в центральной части образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-13-00392).

- [1]. Arai Y., Nakajima K. // J. Nucl. Mater. 2000. V. 281. № 2–3. P. 244–247. doi 10.1016/S0022-3115(00)00393-7.
[2]. Streit M., Ingold F., Pouchon M., Gauckler L.J., Ottaviani J.P. // J. Nucl. Mater. 2003. V. 319. P. 51–58. doi 10.1016/S0022-3115(03)00133-8.
[3]. Wheeler K., Peralta P., Parra M., McClellan K., Dunwoody J., Egeland G. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 366. № 3. P. 306–316. doi 10.1016/j.jnucmat.2007.03.023.

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАРБИДОВ В РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЯХ ГАФНИЯ, УГЛЕРОДА И ИХ СПЕКАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

¹Ковалева С.А., ¹Жорник В.И., ¹Витязь П.А., ¹Веремей И.С., ²Григорьева Т.Ф.,
²Восмериков С.В., ²Девяткина Е.Т., ²Ляхов Н.З.

¹ОИМ НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, Республика Беларусь

²ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, Россия

e-mail: svetakov2021@gmail.com

Сочетание высоких механических и антикоррозионных свойств, пониженной диффузионной подвижности с повышенной радиационной стойкостью и жаростойкостью делают карбид гафния ключевым компонентом для получения ультравысокотемпературных керамик [1]. На сегодняшний день консолидация тугоплавких порошков является актуальной задачей и требует использования различных специфических методов спекания, изостатического прессования и других, с необходимостью поддержания глубокого вакуума. В данной работе проведены исследования механостимулированного взаимодействия гафния с углеродом и возможности спекания продуктов этого взаимодействия.

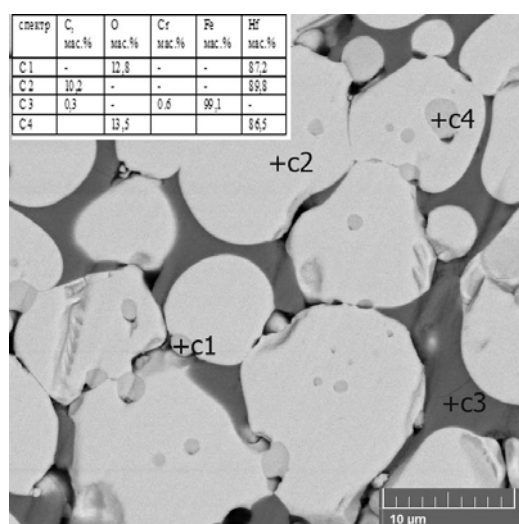


Рис. 1. СЭМ изображение спекленного МХС карбида гафния и данные микрорентгеноспектрального анализа

1500 ± 30°C, давлении 2 ГПа МХС порошков HfC_{0.7} после 12 мин механической обработки формируется композит карбида гафния с размером округлых зерен 3-19 мкм в матрице на основе железа, получаемой из продуктов намола (рис. 1). В зернах карбида присутствуют сферические включения оксида гафния HfO₂ (~3%) с размером 0.7-1.9 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант № №Т23КИТГ-001) и Минобрнауки России (Рег. № 121032500062-4).

[1] Житнюк, С.В. Бескислородные керамические материалы для аэрокосмической техники (обзор) // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". 2018. № 8. dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2018-0-8-81-88.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА ОЛОВА (II) С *p*-ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ

^{1,2}Кожевникова Н.С., ¹Маскаева Л.Н., ²Еняшин А.Н., ²Тютюнник А.П., ²Липина О.А.,
²Селянин И.О., ²Кузнецов М.В., ¹Марков В.Ф.

¹УрФУ им. Б.Н.Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

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

e-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Высокая эффективность преобразования солнечной энергии материалом поглощающего слоя обеспечивается следующими оптоэлектронными свойствами: подходящей оптической шириной запрещенной зоны E_g , высоким коэффициентом оптического поглощения α , высоким квантовый выходом для возбужденных носителей заряда, большой диффузионной длиной носителей заряда и малой скоростью их рекомбинации. Именно моносульфид олова (II) SnS удовлетворяет этим критериям и представляет собой перспективное соединение для создания поглощающего слоя тонкопленочных солнечных элементов нового поколения.

Среди существующих методов синтеза особый интерес представляет метод химического осаждения из растворов, отличающийся высокой производительностью, простотой и минимальным энергопотреблением наряду с широкими возможностями варьирования состава и функциональных свойств. С использованием этого метода получены фоточувствительные тонкие пленки α -SnS с *p*-типом проводимости. С целью расширения номенклатуры сульфидизаторов показана эффективность применения тиосульфата натрия. В результате гидролитического распада этого сульфидизатора получены тонкие пленки SnS с хорошей адгезией к диэлектрической подложке и с размером областей когерентного рассеяния около 30 нм.

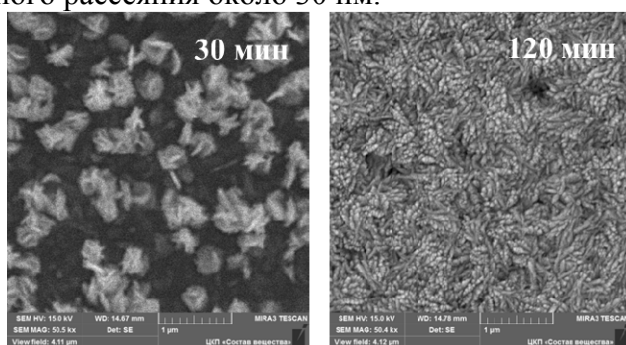


Рис. Изменение морфологии тонких пленок SnS, полученных из водных растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при 343 К на ситалловых подложках.

Изучение морфологии пленок SnS показало, что в течение первых минут синтеза их поверхность имеет островковый характер за счет осаждения на подложку и адгезии отдельных агломератов, образовавшихся из более мелких частиц зерноподобной формы (Рис.). При увеличении времени синтеза количество поликристаллических агломератов уменьшается, пленки становятся более плотными, покрывают всю поверхность подложки, зерноподобная форма частиц сохраняется.

С точки зрения механизма химической реакции образования SnS, подобную морфологию можно объяснить невысокой скоростью процесса формирования SnS за счет относительно медленного гидролитического разложения халькогенизатора.

Все синтезированные пленки SnS вне зависимости от времени синтеза обладают *p*-типом проводимости. DFT расчётами показано, что *p*-тип проводимости синтезированных плёнок SnS обусловлен, вероятнее всего, вакансиями олова. Величина ширины запрещенной зоны для пленок составляет 1.03 ± 0.09 эВ. Небольшая разница между полученными значениями указывает на схожесть электронной структуры образцов.

ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ СЛОЖНОЗАМЕЩЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВІМЕVOX

^{1,2}Крылов А.А., ¹Долгирев А.В., ¹Емельянова Ю.В., ²Петрова С.А., ¹Буянова Е.С.

¹Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620026

²Институт металлургии УрО РАН, ул. Амурдсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: a020294@mail.ru

Семейство замещенных ванадатов висмута с общей формулой ВІМЕVOX активно изучается уже многие годы. Было установлено, что ванадаты висмута являются хорошими кислородно-ионными проводниками при высоких температурах. Интерес к данному семейству вызывает то, что при замещении ванадия в $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ различными металлами с низшей степенью окисления увеличивается количество кислородных вакансий. Этот фактор обуславливает стабилизацию высокопроводящей γ -модификации ВІМЕVOX при комнатной температуре.

Замещенные ванадаты висмута с общей формулой $\text{Vi}_4\text{V}_{1.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ (где М – $\text{Me}^{1.0+}\text{Me}^{2.0}$ или $\text{Me}^{1.05+}\text{Me}^{2.05+}\text{Me}^{3.05+}\text{Me}^{4.05}$, $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}$) синтезированы по стандартной твердофазной технологии в температурном интервале от 673 К до 1113 К с шагом в 50 градусов. По результатам РФА, образцы номинального состава $\text{Vi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$, $\text{Vi}_4\text{V}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$ и $\text{Vi}_4\text{V}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$ содержат примеси в малых количествах, это оксиды висмута Vi_4O_7 или Vi_2O_3 у составов с магнием, и незамещенный $\text{Vi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ у состава $\text{Vi}_4\text{V}_{1.8}\text{Ca}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$. Все оставшиеся образцы являются однофазными и кристаллизуются в тетрагональной сингонии, пространственная группа $I4/mmm$, т.е. во всех случаях стабилизирована γ -модификация ВІМЕVOX.

Для дополнительной аттестации состава и анализа пористости спеченных брикетов проведена оценка морфологии поверхности и элементного содержания образцов с помощью электронной микроскопии.

Образцы достаточно хорошо спечены и имеют поры размером от единиц до сотни микрометров, равномерно распределенных как по поверхности, так и по глубине образца. Для характеристики элементного состава получены цветовые карты распределения элементов по поверхности и сколу образца. Элементный состав образцов соответствует его номинальной формуле с учетом погрешностей.

Удельная электропроводность образцов, как функция температуры исследована в диапазоне температур от 1073 К до 473 К в режиме нагревания-охлаждения методом импедансной спектроскопии. Годографы импеданса образцов представляют сочетание лучей и полуокружностей, и имеют вид, типичный для семейства ВІМЕVOX. В области высоких температур за общее сопротивление образца отвечает пересечение левой ветки годографа с осью абсцисс, а для области низких температур необходимо учитывать вклад емкости границ зерен, поэтому за общее сопротивление выбирали правое пересечение первой слева окружности с осью абсцисс. По результатам импедансной спектроскопии построены температурные зависимости удельной электропроводности образцов, оценены температурные коэффициенты электропроводности. Общий вид зависимостей для изучаемых образцов является типичным для семейства ВІМЕVOX.

По температурным зависимостям рассчитаны температурные коэффициенты (энергия активации) электропроводности в двух температурных интервалах. Изменение энергии активации от 0.3–0.4 эВ до 0.5–0.7 эВ отвечает переходу $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ модификаций ВІМЕVOX, и типично для кислородно-ионного переноса.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 123031300049-8.

СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

^{1,2}Крылов А.А., ¹Музурантова А.Е., ¹Краснова К.Ю., ²Петрова С.А., ¹Буянова Е.С.

¹ Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620026

² Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

e-mail: a020294@mail.ru

Наиболее востребованным в последние годы для керамических материалов стало создание и исследование так называемой высокоэнтропийной керамики (или высокоэнтропийных материалов). Это однофазные твердые растворы, т. е. пример гомогенного допирования, в которые входят не менее четырех типов катионов или анионов в эквимольном соотношении. При этом предполагается, что их стабилизация будет происходить в результате высокой конфигурационной энтропии в системе. Считается, что такие материалы за счет смешения различных компонентов, деформации кристаллической решетки, высокого разупорядочения могут проявить уникальные свойства, в том числе высокую ионную проводимость. Высокоэнтропийные материалы можно создавать на основе как простого оксида, так и сложного оксида путем многокомпонентного допирования подрешетки металла в соединении.

В качестве матричного простого оксида был выбран Bi_2O_3 , в который добавляли оксиды Sm_2O_3 , Y_2O_3 , Eu_2O_3 , CuO , CoO , NiO , ZnO для получения сложных оксидов номинального состава $\text{Bi}_{0.4}\text{Sm}_{0.4}\text{Eu}_{0.4}\text{Y}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{O}_3$.

В качестве сложного оксида взят $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT). Для выбора допантов были рассчитаны фактор толерантности структуры перовскита и валентно-разностный фактор. По итогам расчетов для синтеза выбраны следующие составы: $\text{Na}_{0.2}\text{Bi}_{0.2}\text{K}_{0.2}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{TiO}_{3-\delta}$, $\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.25}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_{3-\delta}$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_{3-\delta}$.

Образцы всех составов синтезировали твердофазным методом в интервале температур 1273–1473 К. Контроль фазового состава осуществлен методом рентгенофазового анализа. Образец с замещением в В-подрешетке состава $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Ca}_{0.2}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{TiO}_{3-\delta}$ при 1273 К расплавился, кроме того, в нём было обнаружено большое содержание фазы исходного оксида Bi_2O_3 . На данном этапе исследований однофазных продуктов получено не было. Для высокоэнтропийных составов на основе простого оксида установлено наличие ряда фаз, к примеру, CuBi_2O_4 и $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{O}$. У составов на основе NBT наблюдается образование основных фаз CaTiO_3 , $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ с примесями $\text{K}_{0.8}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ $\text{Bi}_{1.74}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ соответственно.

Транспортные характеристики полученных материалов были исследованы в зависимости от термодинамических параметров среды методом импедансной спектроскопии. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне температур 1073–473 К в режиме нагревания-охлаждения. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 123031300049-8.

BiFe₂(PO₄)₃: ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛОВ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА¹Лавренов Д.А., ²Мосунов А.В., ²Стефанович С.Ю.¹ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, Россия²МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, Россия

e-mail: Lavrenov_D.A@mail.ru

В работе изучен BiFe₂(PO₄)₃ (пр. гр. *P*₆₃/*m* и *P*₆₃, *Z* = 6, *a* = 14.3077(5), *c* = 7.4271(3) Å) – первый представитель фосфатов со структурой α-CaMg₂(SO₄)₃.

Цель исследования – получение поли- и монокристаллов BiFe₂(PO₄)₃, калориметрическое изучение теплоемкости в области 5–670 К, получение керамики, исследование теплового расширения материала, диэлектрических свойств, тепло- и температуропроводности.

Фосфат получен упариванием раствора солей с последующей термообработкой. Стехиометрические количества растворенных в смеси соляной и азотной кислот оксидов висмута и железа смешивали при комнатной температуре. Затем при перемешивании добавляли раствор ортофосфорной кислоты, взятый в стехиометрическом количестве. Реакционные смеси высушивали при 363 К и подвергали термообработке на воздухе при 873–1273 К. Для синтеза монокристаллов BiFe₂(PO₄)₃ использовали предварительно синтезированный поликристаллический фосфат BiFe₂(PO₄)₃. Монокристаллы получены при понижении температуры расплава BiFe₂(PO₄)₃ от 1353 до 1223 К со скоростью 2.5 К/ч. Затем образец охлаждали до комнатной температуры в течение 24 часов. Фосфат охарактеризован методами рентгенографии, электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, синхронного анализа ТГ–ДСК, адиабатической вакуумной и сканирующей калориметрии.

При изучении температурной зависимости теплоемкости кристаллического BiFe₂(PO₄)₃ в области температур от *T*→0 до 660 К обнаружен фазовый переход (12–32 К), связанный с магнитным вкладом в теплоемкость: Δ*H*_{пер} = 87.4 ± 1.8 Дж/моль, Δ*S*_{пер} = 4.00 ± 0.08 Дж/(моль·К). Выше температуры фазового перехода теплоемкость фосфата BiFe₂(PO₄)₃ плавно увеличивается с ростом температуры. Исследование образца BiFe₂(PO₄)₃ методом ДСК выше 650 К показало наличие обратимого фазового перехода при 711 К. Небольшое изменение энтальпии при переходе связано с незначительной перестройкой структуры (пр. гр. *P*₆₃ и *P*₆₃/*m*).

Консолидация порошков BiFe₂(PO₄)₃ при использовании горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания обеспечила получение образцов в виде дисков с плотностью 95–98% от теоретической. Температура спекания была 1173 К, продолжительность операций компактирования и отжига составила 100 мин. горячим прессованием и 20 мин. электроимпульсным плазменным спеканием.

Измерения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости BiFe₂(PO₄)₃ позволяют сделать вывод о сегнетоэлектрической природе фазового перехода при 711 К. Методом терморентгенографии определены параметры теплового расширения (α_а = 4.0·10⁻⁶, α_с = -3.1·10⁻⁶, α_{ав} = 1.6·10⁻⁶ К⁻¹, 143–473 К). BiFe₂(PO₄)₃ является низко расширяющимся материалом. Величины коэффициентов температуропроводности (0.3–0.4 мм²/с, 298–573 К) и теплопроводности (0.9–1.4 Вт/(м·К) керамики BiFe₂(PO₄)₃ позволяют характеризовать ее как теплоизолятор.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00044).

СИНТЕЗ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРСЕНАТ-ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

Пятериков Е.А., Фукина Д.Г., Лавренов Д.А.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород
e-mail: piaterikovegor@gmail.com

Материалы на основе веществ со структурой граната обладают полезными оптическими свойствами, ионной проводимостью, низкими коэффициентами объемного теплового расширения, относительно низкими температурами синтеза и востребованы в электронике и оптике, строительной и абразивной отраслях, и, благодаря широкому диапазону катионных замещений, в области обращения с радиоактивными отходами.

Наиболее распространенными в природе гранатами являются силикаты. После силикатов наиболее часто встречающимися минералами являются фосфаты. Однако размер тетраэдров PO_4 значительно меньших по сравнению с SiO_4 не позволяет фосфатам зафиксировать структуру граната. Такой тип структуры реализуется в соединениях с более крупными тетраэдрическими анионами, например, AsO_4 .

В связи с этим целью данной работы является синтез арсенат-фосфатов состава $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ и исследование их теплофизических свойств.

При синтезе к растворам солей металлов, взятым в стехиометрических количествах, приливали мышьяковую кислоту и гидрофосфат аммония при постоянном перемешивании. Затем образцы подвергали поэтапной термообработке при 400–800°C.

Впервые полученные смешанные фосфаты $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($1.75 \leq x \leq 3.0$) со структурой граната были охарактеризованы методами РФА (Shimadzu LabX XRD-6000), электронной микроскопии (JEOL JSM-7600F и OXFORD X-Max^N 80 (Premium)), ИК-Фурье спектроскопии (Shimadzu FTIR-840), синхронного термического анализа ТГ–ДСК (Shimadzu DTG-60H) и терморентенографии (Anton Paar ТТК 450).

Данные РФА свидетельствуют, что в системе $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ образуется ограниченный твердый раствор ($1.75 \leq x \leq 3.0$). ИК-спектры образцов твердого раствора соответствуют спектрам соединений со структурой граната.

На кривых ДСК образцов твердого раствора проявились несколько тепловых эффектов, соответствующих полиморфному переходу низкотемпературной модификации образцов со структурой граната в высокотемпературную ромбоэдрическую структуру (946–994°C) и термическому разложению (986–1086°C). На кривой ДСК для образца $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_2\text{PO}_4$ проявилось два эндотермических эффекта при нагревании и два экзотермических эффекта при охлаждении. Это может свидетельствовать о том, что полиморфный переход является обратимым.

Методом терморентенографии для образцов арсенат-фосфатов с $x = 1.75, 2.0, 2.5$ и 3.0 были определены параметры элементарной ячейки и теплового расширения в диапазоне от –130 до 200°C. Параметров кубической ячейки с ростом температуры линейно увеличиваются. Имея кубическую симметрию, арсенат-фосфаты при повышении температуры равномерно расширяются по всем направлениям и имеют положительные коэффициенты линейного теплового расширения: $(1.5 \div 4.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Небольшие по величине коэффициенты теплового расширения дают предпосылки для использования синтезированных арсенат-фосфатов в материалах, применение которых предполагает многократные термические циклы. Малое тепловое расширение существенно снижает возможность появления микротрещин, иных дефектов и деформаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00044).

**СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ОКСИСУЛЬФАТОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ,
СФОРМИРОВАННЫХ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО СФЕРИЧЕСКИМИ
МОНОДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, МЕТОДОМ СОСОАЖДЕНИЯ**

Ларионова К.А.

ФГАОУ ВО Тюменский государственный университет, ул. Володарского, 6, Тюмень
e-mail: loakaon@gmail.ru

Материалы на основе $Ln_2O_2SO_4$, способные к циклическому поглощению и выделению кислорода, приобрели большое значение в области химии твердого тела. Они находят применение в качестве катализаторов горения, а также в высокотемпературных процессах, где требуется мгновенное поглощение кислорода [1]. Известно, что частицы сферической формы показывают более высокие скорости процессов восстановления и реокисления, чем их аналоги другой формы [2], что делает получение сферических частиц оксисульфатов редкоземельных элементов актуальной задачей.

Соединения $Ln_2O_2SO_4$ ($Ln = Ho, Er, Yb$) были получены по методу соосаждения в водно-спиртовой среде с последующим нагреванием промежуточного соединения при $800^\circ C$ в атмосфере аргона. Синтез проводился по методике, описанной в [3].

В результате соосаждения получались рентгеноаморфные прекурсоры $Ln_2(OH)_2CO_3SO_4 \cdot nH_2O$. При последующем прокаливании гидроксокарбонатсульфатов высвобождались гидроксильные и карбонатные группы в виде воды и углекислого газа соответственно, что приводило к образованию $Ln_2O_2SO_4$.

Были рассчитаны параметры кристаллических решеток полученных образцов. Все полученные образцы кристаллизуются в ромбической сингонии, *пр. гр. Pmmn*, СТ $Y_2O_2SO_4$, что согласуется с литературными данными [4]. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры кристаллических решеток образцов $Ln_2O_2SO_4$ ($Ln = Ho, Er, Yb$)

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å
$Ho_2O_2SO_4$	4.148(2)	4.010(7)	12.719(4)
$Er_2O_2SO_4$	4.131(2)	3.995(8)	12.637(5)
$Yb_2O_2SO_4$	4.119(9)	9.371(3)	12.507(4)

По данным растровой электронной микроскопии полученные порошки оксисульфатов сформированы сферическими монодисперсными частицами.

Было проведено исследование зависимости формы частиц от времени синтеза. Установлено, что частицы, отобранные непосредственно после начала процесса образования осадка, имели средние размеры от 300 до 350 нм, а распределение частиц по размерам отвечало распределению Гаусса. После 30 минут, средние размеры составили 650-700 нм. После 90 минут с начала образования осадка частицы отличались большим разбросом размеров (от 900 до 2500 нм), а средние линейные размеры колебались в диапазоне от 1300 до 1700 нм. Также в последнем случае было замечено снижение сферичности частиц.

[1] - Machida M., Kawamura, K., Ito, K., et al. //Chem. Mater. 2005. –Т. 17. №. 6. С. 1487-1492.

[2] - Zhang W., Arends I. W. C. E., Djanashvili K. //Dalton Trans. 2016. Т. 45. №. 36. С. 14019-14022.

[3] - Osseni, S. A., Lechevallier, S., Verelst, M. et al. // J. Mater. Chem. 2011. Т. 21. №. 45. С. 18365.

[4] - Сульфаты и оксисульфиды редкоземельных элементов: монография / Андреев О. В., Денисенко Ю. Г., Оссени С. А. и др. // Тюмень: ТюмГУ, 2017. С. 55.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНО- И МАКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА
СИСТЕМЫ $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-ViFeO}_3$**

¹Ломанова Н.А., ¹Томкович М.В., ²Осипов А.В., ¹Волков М.П., ¹Ястребов С.Г.
¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021
²ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034
e-mail: natus@mail.ioffe.ru

Соединения $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ семейства фаз Ауривиллиуса системы $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-ViFeO}_3$ обладают слоистой перовскитоподобной структурой с различным числом слоев m [1]. Фазы Ауривиллиуса перспективны как мультиферроики, в том числе вблизи комнатой температуры [2]. Для синтеза нанокристаллов использовали термическое разложение соосажденной смеси гидроксидов. Получены образцы с размерами кристаллитов до 100 нм. Твердофазным методом синтезированы макрокристаллические образцы. Подробно условия синтеза описаны в [2].

Магнитное поведение материалов $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с различным m исследовано на вибрационном магнитометре PPMS Quantum Design в диапазоне температур 2-300 К. Измерены температурные зависимости FC/ZFC намагниченности $M(T)$ и зависимости намагниченности от поля $M(H)$ при 2 и 300 К. Теплопроводность (κ) образцов определена на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash. Определено, что нано- и макрокристаллические материалы на основе соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ имеют близкие величины M и κ , что указывает на менее выраженное влияние размерного фактора на эти характеристики по сравнению с влиянием состава.

Для описания процесса намагничивания соединений $\text{Vi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ с различным m выполнен теоретический анализ FC/ZFC зависимостей $M(T^{-1})$. Определено, что кривые $M(T^{-1})$ соединений с $m < 5$ в полной мере описываются функцией Хилла [3], характеризующей здесь взаимодействие связанных магнитных моментов. Показано, что для соединений с $m \geq 5.5$ теоретическое описание кривых $M(T^{-1})$ должно учитывать совокупный вклад кооперативного взаимодействия и поведение невзаимодействующих магнитных моментов в системе и, может быть описано произведением функций Аррениуса [3] и Хилла. Полученный результат коррелирует с данными о характере распределения ионов Fe^{3+} в фазах Ауривиллиуса, который при $m > 5$ становится менее упорядоченным [4]. Рост намагниченности фаз Ауривиллиуса при увеличении m связывается с повышением вклада кооперативного взаимодействия магнитных моментов в суммарный магнитный отклик этих материалов.

Авторы благодарят член-корр. РАН, профессора, доктора химических наук Виктора Владимировича Гусарова за неоценимую помощь в работе и научную дискуссию.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00052, <https://rscf.ru/project/23-23-00052/>.

[1] Aurivillius B. // Ark. Kemi. 1949. Bd 1. N.1. S. 463–471.

[2] Ломанова Н.А. // Ж. неорг. хим. 2022. Т.67, № 6. С. 665 - 677.

[3] Press W.H., Teukolsky S.A. Computers in Physics. 4. 669 (1990).

[4] Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. // J. Alloys Compd. 2012. V.528. P.103–108.

**ИНКАПСУЛЯЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ В ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ
СО СТРУКТУРАМИ КОСНАРИТА И ЛАНГБЕЙНИТА:
СИНТЕЗ, ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ,
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Петьков В.И., Алексеев А.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Асабина Е.А., Пермин Д.А.
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, пр-т Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022
e-mail: petkov@inbox.ru

Одной из важнейших задач атомной энергетики является обеспечение безопасности радиоактивных отходов при их изоляции от биосферы. В качестве материалов для долговременного хранения и захоронения наибольшую перспективу представляют твердотельные кристаллические формы, подобные минералам, из-за их термодинамической стабильности. Керамики со структурами минералов коснарита $KZr_2(PO_4)_3$ и лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ представляют интерес в качестве экологически безопасных матричных материалов, поскольку способны вмещать и прочно удерживать большое число радионуклидов, включая Sr-90 и Cs-137, которые вносят основной вклад в удельную активность отходов.

Объектами настоящего исследования являются фосфаты $CsZr_2(PO_4)_3$, $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$, $CsSrMgZr(PO_4)_3$, $CsSrFeMg_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_3$, их синтез, получение керамики, изучение температурных границ фазовой устойчивости, теплофизических свойств и гидролитической устойчивости.

Фосфаты синтезировали золь-гель методом с последующей термообработкой в условиях свободного доступа воздуха. Керамики получали холодным и горячим прессованием, электроимпульсным плазменным спеканием. Фосфаты охарактеризованы методами рентгенографии и терморентгенографии, электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа, ИК-спектроскопии, синхронного анализа ТГ-ДТА, адиабатической вакуумной и сканирующей калориметрии.

Результаты исследований фазового состава и микроструктуры показывают, что $CsZr_2(PO_4)_3$ и $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$, полученные при $800^\circ C$, однофазны и кристаллизуются в структуре типа коснарита, их термическая устойчивость не ниже $1200^\circ C$. В структуре типа лангбейнита кристаллизуются $CsSrFeMg_{0.5}Zr_{0.5}(PO_4)_3$, $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ и $CsSrMgZr(PO_4)_3$, причем два последних фосфата можно считать членами ряда $Cs_{2-x}Sr_xMg_{0.5(1+x)}Zr_{1.5-0.5x}(PO_4)_3$, отличающимися количественным составом компонентов. В этом ряду однофазный $Cs_2Mg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ ($x = 0$) получен при $800^\circ C$, остальные члены ряда кристаллизовались при $900-1100^\circ C$ и имели незначительные примеси. При температуре $1250^\circ C$ содержание цезия в образцах было значительно ниже стехиометрического. Для образцов керамики проанализирован фазовый состав, микроструктура, динамика спекания и уплотнения в ходе спекания.

На кривых теплоемкости $CsZr_2(PO_4)_3$ и $Sr_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ ($-265 \div 400^\circ C$) отсутствуют признаки полиморфных превращений, коэффициенты теплопроводности фосфатов при нулевой пористости ($25-400^\circ C$) составили соответственно $0.7-1.1$ и $1.9-2.4 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Благодаря малому тепловому расширению изученные фосфаты способны многократно выдерживать резкие изменения тепловых нагрузок. Скорости выщелачивания Cs и Sr из керамических образцов при контакте с водой составили $5 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$.

Таким образом, фосфаты каркасного строения со структурами типа коснарита и лангбейнита являются концентраторами цезия и стронция. Исследование различных аспектов устойчивости керамик показало, что эти материалы могут служить основой перспективных матриц-иммобилизаторов для радиохимических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 23-23-00044).

СИНТЕЗ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЛАНГБЕЙНИТА

Алексеев А.А., Занозин И.Д., Докин Е.С., Маркин А.В.,
Смирнова Н.Н., Петьков В.И.

ННГУ им. Н.И.Лобачевского, просп. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022
e-mail: petkov@inbox.ru

Материалы на основе сложных фосфатов представляют интерес благодаря устойчивости к экстремальным условиям окружающей среды (высоким температурам и давлению, агрессивным средам, радиации), близким к нулю тепловому расширению, ионной проводимости, каталитической активности. Такие соединения обычно характеризуются структурами с каркасами $\{[L_2(PO_4)_3]^{p-}\}_{3\infty}$ (L – октаэдрически координированные катионы, p – заряд каркаса). Среди них хорошо известен структурный тип минерала лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$. Структура лангбейнита типична для фосфатов, содержащих во внекаркасных позициях крупные катионы (с радиусом более 1.5 Å) в низких степенях окисления (+1 и +2).

В настоящей работе представлены результаты термодинамических исследований некоторых соединений из изоформульных рядов фосфатов – $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$ (ряд $A_{5/3}MgE_{4/3}(PO_4)_3$; A = K, Rb, Cs; E = Ti, Zr), $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$ (ряд $Ba_{2-x}Mg_{1-2x}Fe_{1+2x}(PO_4)_3$, x = 0.5) и данные о тепловом расширении и гидролитической устойчивости некоторых фосфатов из ряда твердых растворов $K_{2-x}A_xMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$ (A = Rb, Cs; $0 \leq x \leq 2$).

Фосфаты синтезировали методом осаждения, используя водные растворы солей щелочных металлов, $MgCl_2$, $ZrOCl_2$ и H_3PO_4 с последующей термообработкой в условиях свободного доступа воздуха. Полученные образцы представляли собой поликристаллические порошки белого цвета. Образование соединений со структурой лангбейнита было подтверждено рентгенографически (Shimadzu XRD-6000 с температурной приставкой Anton Paar ТТК 450), электронной микроскопией (JEOL JSM-7600F), электронно-зондовым микроанализом (OXFORD X-Max^N 80 (Premium)). Отсутствие аморфных примесей показали ИК спектры образцов (FSM-1201). Для измерения теплоемкости были использованы прецизионный автоматический адиабатический калориметр (ВСТ-3, 6–350 К), дифференциальный сканирующий калориметр (DSC 204 F1 Phoenix, 330–650 К).

Результаты РФА показали, что все синтезированные фосфаты однофазны и кристаллизуются в структурном типе лангбейнита. На кривых теплоемкости $K_{5/3}MgZr_{4/3}(PO_4)_3$ и $Ba_{1.5}Fe_2(PO_4)_3$ отсутствуют полиморфные превращения. По экспериментальным данным рассчитаны стандартные термодинамические функции: C_p^0 , $H^0(T) - H^0(0)$, $S^0(T)$ и $G^0(T) - H^0(0)$. Для фосфатов оценены стандартные энтропии образования при 298.15 К. При изменении температуры все фосфаты со структурой лангбейнита равномерно расширяются по всем направлениям: $\alpha_a = \alpha_b = \alpha_c = (3.8 - 4.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что сводит к минимуму возможность растрескивания материала. Скорости выщелачивания Cs из керамических образцов при длительном контакте с водой составили $(2 \div 4) \cdot 10^{-6} \text{ г/(см}^2 \cdot \text{сут)}$.

Приведенные нами характеристики и известные литературные данные свидетельствуют, что кристаллические материалы со структурой лангбейнита обладают повышенной устойчивостью к изменению химического состава, характеризуются химической, термической и радиационной устойчивостью, что делает их пригодными для иммобилизации и хранения отходов ядерных технологий сложного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00044).

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
СОЕДИНЕНИЙ $\text{Eu}_2\text{O}(\text{MeO}_4)_2$ И $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{MeO}_4$ (Me - Mo, W)**

Середина Ю.В., Разумкова И.А., Денисенко Ю.Г.
ФГАОУ ВО Тюменский государственный университет,
ул. Володарского, 6, Тюмень, 625003
e-mail: y.v.seredina@utmn.ru

При проведении твердофазных реакций взаимодействия оксида европия с оксидами вольфрама и молибдена, установлено образование соединений $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{WO}_4$, $\text{Eu}_2\text{O}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{MoO}_4$. Все попытки получить образец оксомолибдата европия привели к получению смеси оксомолибдата $\text{Eu}_2\text{O}_2\text{MoO}_4$ и среднего молибдата $\text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Все полученные соединения кристаллизуются в низкосимметричных моноклинных сингониях (рис. 1) и имеют слоистую структуру с содержанием нескольких сортов ионов Eu^{3+} и Me^{6+} . Сложная кристаллическая структура и наличие мостиковых атомов кислорода должны приводить к формированию набора ценных, структурнозависимых свойств.

Все соединения обнаруживают эффективную красную люминесценцию. Спектры люминесценции согласуются с локальной симметрией неэквивалентных участков кристаллических структур. Люминесценция в области 610-615 нанометров может быть использована для высокочувствительной радиометрической термометрии.

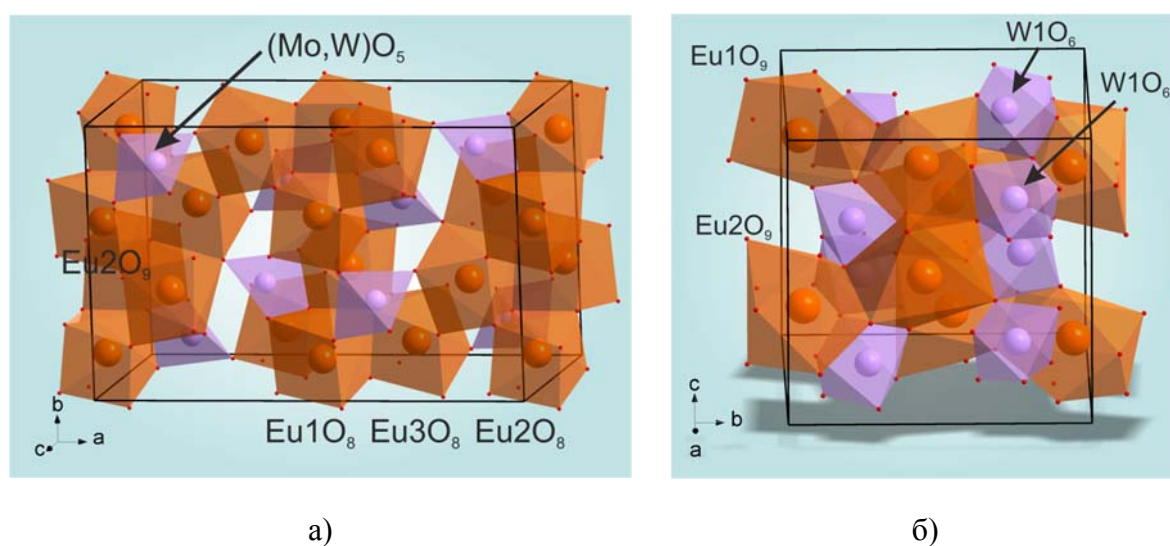


Рис 1. Кристаллическая структура а) $\text{Eu}_2(\text{MeO}_4)_2$ (Me - Mo, W); б) $\text{Eu}_2\text{O}(\text{WO}_4)_2$.

СВЕТОПОГЛОЩАЮЩАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ZrO_2

Ситников А.И., Солнцев К.А., Коломиец Т.Ю., Чернявский А.С.
ИМЕТ РАН, Ленинский просп., 49, Москва, 119334
e-mail: alexei.sitnikov@gmail.com

Развитие конструкции гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА) требует применения новых, стойких к термическому и коррозионному воздействию материалов. Перспективным материалом для применения в теплозащите гиперзвуковых летательных аппаратов может быть оксид циркония [1]. Керамика на основе ZrO_2 обладает как высокой коррозионной стойкостью, так и низкой теплопроводностью, что позволит снизить толщину, а значит и массу элементов теплозащиты. Поверхность ГЛА нагревается главным образом за счет трения, а охлаждается, помимо прочего, за счет излучения тепла, что не требует расхода теплоносителя. Увеличение излучательной способности поверхности ГЛА может быть достигнуто за счет введения в материал теплозащиты добавок, зачерняющих ее поверхность.

В ИМЕТ РАН разработан способ [2] получения высокотемпературной керамики на основе оксида циркония с высоким коэффициентом поглощения в видимой части спектра. Для повышения коэффициента поглощения в керамическую массу на основе ZrO_2 вводили до 3% масс. Ti , который образует в ZrO_2 твердый раствор замещения с большим числом кислородных вакансий, которые и придают керамике черный цвет.

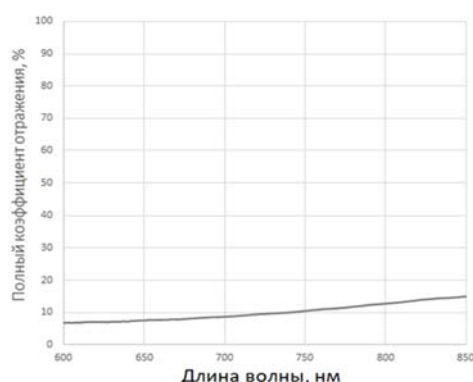


Рис. 1. Полный коэффициент отражения ZrO_2 с добавкой 3% масс. Ti в зависимости от длины волны

Исследование спектра отражения в диапазоне длин волн 600-850 нм образца керамики с добавкой 3 % масс. TiO_2 (рис.1) производили с использованием спектрофотометра SpectraPro-2300i с охлаждаемой ПЗС-камерой PIXIS-100F (Princeton Instruments). В качестве источника света использовали стабилизированный широкополосный излучатель SLS201 (Thorlabs), а для сбора отраженного и рассеянного света - параболическое зеркало — MPD249H-P01 (Thorlabs). В качестве детектора использовалась установка FieldMate с кремниевым фотодетектором OP-2 VIS (Coherent). Среднее значение коэффициента отражения в видимой области спектра (380-780 нм) можно оценить по значению на средней длине волны (600 нм): оно составило 6,73 %. Таким образом, коэффициент поглощения изготовленных образцов керамики ZrO_2 с добавкой 3 % масс. Ti , в видимой части спектра составил 93,27 %, что выше, чем по литературным данным [3].

[1] К.М. Зинин, А.А. Алиев, В.А. Товстоног Оценка теплового состояния затупленного клина в высокоскоростном газовом потоке // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2019. № 3 с. 29-40.

[2]. А.И. Ситников, Д.И. Иванов, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев Способ получения светопоглощающей керамики, Патент РФ № 2783871, приоритет от 18.03.2022г. Опубликовано: 21.11.2022 Бюл. № 33.

[3] Haodong Lu, Jinxiao Bao, Fei Ruan, Qingchun Wang. Preparation and properties of black Ti-doped zirconia ceramics. // Journal of materials research and technology. 2020. 9(3). p. 6201 – 6208.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СЛОЖНООКСИДНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМАХ

Филонова Е.А., Иванова А.С., Гусева Е.М., Иванов Р.А.

ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: elena.filonova@urfu.ru

Актуальной задачей современного материаловедения является создание сложнookсидных материалов, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью, которые могут быть использованы для конструирования воздушных электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Традиционно используемые в качестве катодов высокотемпературных ТОТЭ La, Sr – содержащие перовскитные материалы характеризуются значительной деградацией при долговременной работе, одной из причин которой является Sr-сегрегация на поверхности катода. К актуальным стратегиям создания эффективных катодов относится химический дизайн электродных материалов, включающий мультидопирование по одной из катионных подрешеток.

В настоящей работе проведено исследование возможности образования среднеэнтропийных фаз $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ (LSCFM) на основе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$, смоделированы фазовые равновесия в системе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ (LSF)- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSC)- $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSM) при 1100 °C на воздухе и осуществлена корреляция между расчетными и экспериментальными структурными данными. Вычисление значений конфигурационной энтропии для LSCFM показало, что значения лежат в интервале $0.324R \leq S_{conf} \leq 1.098R$. Вычисления факторов стабилизации структуры δ и заряда χ показали, что их значения лежат в интервалах $0.001 \leq \delta \leq 0.07$ и $0.001 \leq \chi \leq 0.10$, соответственно. Построение трёхмерных и тепловых карт распределения S_{conf} , δ , χ , а также фактора толерантности t на фазовой диаграмме LSF-LSC-LSM (S_{conf} , δ , χ , t как функции составов твердых растворов x и y) позволило дифференцировать оксиды LSCFM на низко- и среднеэнтропийные, и выделить на фазовой диаграмме области существования стабильных со структурной точки зрения твердых растворов LSCFM.

Синтез оксидов LSCFM проведен по золь-гель технологии. Финальный отжиг образцов осуществляли при 1100°C с последующей закалкой на комнатную температуру. Рентгенофазовый анализ порошковых образцов проводили на дифрактометре Inel Equinox 3000 при 25° в Cu-K α излучении в интервале углов $10 < 2\theta, ^\circ < 90$. Параметры кристаллической структуры LSCFM уточняли методом Ритвелда. Анализ структуры и концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек оксидов в рядах LSF-LSM, LSC-LSM, LSC-LSF позволил предложить фазовую диаграмму системы LSF-LSC-LSM при 1100°C на воздухе и выделить область ромбоэдрической фазы LSCFM и область сосуществования ромбоэдрической и орторомбической фаз. Построение трёхмерной и тепловой карт распределения объёмов ячеек V на диаграмме LSF-LSC-LSM дало возможность аппроксимировать значения V для мультидопированных фаз LSCFM, что показало хорошее согласие с экспериментальными значениями V .

Таким образом, в настоящей работе на основе анализа трёхмерных и тепловых карт распределения S_{conf} , δ , χ , t , V как функции состава твердых растворов $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_3$ предложен удобный способ моделирования фазовых равновесий в трехкомпонентной оксидной системе $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ - $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ - $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ при 1100°C на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00083).

ХРОМ-ЛАНТАНОИДНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ

Черкасова Е.В.

КузГТУ, ул. Весенняя, 28, Кемерово, 650000

e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Интерес к гетерометаллическим комплексам d-f-элементов обусловлен огромными возможностями получения на их основе разнообразных полифункциональных, в том числе наноразмерных, материалов с различными структурными и физико-химическими характеристиками [1].

Получены прямым синтезом из компонентов и изучены различными физико-химическими методами гекса(тиоцианато-N)хроматные комплексы лантаноидов с ϵ -капролактамом и 3-пиридин-3-карбоновой кислотой. ИК-спектроскопически показано, что соединения являются N-тиоцианатными, органический лиганд никотиновая кислота бидентатен, ϵ -капролактамом связан с комплексообразователем-ионом лантаноида через кислород карбоксильной группы. Методом РСА установлено, что вещества имеют островное строение, определены их структурные типы, кристаллографические параметры. Комплексы разных лантаноидов с никотиновой кислотой кристаллизуются в моноклинной сингонии и отличаются только содержанием кристаллизационной воды. Соединения с ϵ -капролактамом имеют одинаковый состав по ряду лантаноидов, но кристаллизуются в разных структурных типах: триклинный для комплексов цериевой группы, моноклинный - для иттриевой. Однако, несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки комплексов подобны NaCl.

Представлены магнитные характеристики и термическое поведение веществ в инертной и окислительной атмосферах. Кривые нагревания комплексов в инертной атмосфере и на воздухе имеют сходный характер и однотипны для комплексов разных Ln^{3+} : вначале происходит разложение катионных частей комплексов, затем разрушение анионов. При нагревании капролактамовых соединений до 200-210°C происходит обратимое изменение окраски комплексов из бледно-сиреневой в темно-зеленую, для комплексов с никотиновой кислотой процессы протекают при 110-120°C. Методом РФА установлено, что продукты разложения на воздухе при 1000°C представляют собой смеси Ln_2O_3 , Cr_2O_3 и $LnCrO_3$.

Исследования магнитных свойств образцов были проведены на установке для измерения магнитной восприимчивости типа «Весы Фарадея», измерения проведены в диапазонах температурной устойчивости образцов, получены выражения в форме закона Кюри-Вейса и вычислен эффективный магнитный момент, который определяется наличием двух парамагнитных ионов. Отрицательные значения констант Вейса для исследованного набора свидетельствуют об антиферромагнитном характере взаимодействия между парамагнитными центрами в данных соединениях. Расхождение экспериментальных и расчетных значений в области низких температур может быть обусловлено переходом соединений из парамагнитного в антиферромагнитное состояние ниже 100К.

Полученные параметры определяют перспективные магнитные и термические свойства веществ как предшественников для низкотемпературного получения гетерометаллических оксидных керамических материалов, а также молекулярных магнетиков и термочувствительных материалов возвратного действия.

[1] Хентов В.Я., Семченко В.В., Шачнева Е.Ю. Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения. М.: SCIENCE. 2020.266 с.

СЕКЦИЯ III

**Методы и приборы
в исследовании и аттестации
веществ и материалов**

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА (MoS_2) АТОМАМИ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Алексеев В.А., Булушева Л.Г.

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

e-mail: v.alekseev@g.nsu.ru

Дисульфид молибдена (MoS_2) является перспективным анодным материалом благодаря слоистой структуре и большой теоретической емкости в $670 \text{ мАм}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Однако, из-за низкой электропроводности и плохой обратимости реакции конверсии чистый MoS_2 требует модификации, простейшей из которых является допирование.

Атом N может выступать в качестве примесного атома из доступных прекурсоров, подходит для допирования MoS_2 по существующим методикам [1, 2]. Возможность увеличения электронной проводимости и создания дополнительных высокоэнергетических положений связывания атомов лития создает потенциал для исследования N-допированного MoS_2 для электрохимических приложений, что и является целью данной работы.

Исследования свойств азот допированного MoS_2 ведется методами квантовой химии, позволяющими изучать свойства точно заданной структуры. Это позволяет разделить влияние на электрохимические свойства примесных атомов и, например, собственных дефектов, часто встречающихся в эксперименте. В работе показано уменьшение ширины запрещенной зоны в присутствии азота в MoS_2 , увеличение энергии связи атомов лития с MoS_2 при встраивании атомов азота. В работе исследуется емкость MoS_2 в присутствии примесных атомов азота в разной концентрации. Показано, что в присутствии азота в большой концентрации конверсия MoS_2 наступает при меньшей концентрации атомов лития.

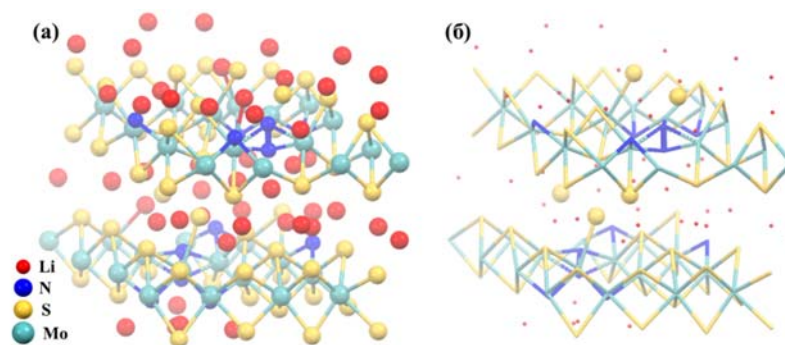


Рис. 1. Оптимизированная геометрия суперячейки $4\times 4\times 1$ азот допированного MoS_2 в присутствии лития (а). Структура начинает разрушаться, расстояния Mo-S для атомов серы в виде сфер (б) существенно превосходят таковые в чистом MoS_2 .

Расчеты были выполнены с помощью программы Quantum ESPRESSO [3], использующей формализм плоских волн и теорию функционала плотности. С учетом выбранных параметров программа хорошо воспроизводит экспериментальные структурные параметры, способна предсказывать свойства материалов.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 23-73-00048.

[1] Azcatl, A. et al. Covalent Nitrogen Doping and Compressive Strain in MoS_2 by Remote N_2 Plasma Exposure // Nano Letters. 2016. V. 16. №. 9. P. 5437–5443.

[2] Liu Q. [и др.]. The origin of the enhanced performance of nitrogen-doped MoS_2 in lithium ion batteries // Nanotechnology. 2016. № 17 (27).

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССАХ

Васильева И.Г.

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

e-mail: kamarz@niic.nsc.ru

При создании новых поколений материалов в системах прекурсор-целевой продукт важную роль играют процессы самоорганизации, эволюционирующие в неравновесных процессах. Эволюция систем ведет к появлению детерминированного хаоса, который навязывает им пространственную структурную и химическую неоднородность на макро-и наноуровне. Нелинейный характер эволюции делает невозможным организовать оптимально реакционную зону без знания деталей хаотического поведения системы во временной шкале неравновесного процесса. Проблема решается при наличии данных о природе, числе фаз, их реальном составе, наноструктуре, количестве и пространственном распределении. Основу диагностики обычно составляют общепринятые методы дифракции, спектроскопии и электронной микроскопии высокого разрешения, но познание способов организации наноструктурных устройств многоэлементных твердых систем базируется лишь на специально развитых дифракционных методах. И даже в этих случаях, как и при компьютерном моделировании, многообразии источников химической неоднородности материала остается непредсказуемым.

В докладе все многообразие химических превращений в химически сложных системах предлагается рассматривать по совокупности данных, получаемых химическим методом. Акцент сделан на инструментальный, безэталонный, стехиографический метод дифференцирующего растворения (ДР). Его фундаментальные основы и метрологические характеристики позволяют надежно идентифицировать по составу (не по структуре!) кристаллические и аморфные фазы, основные и примесные с низким содержанием, определять их количество, нестехиометрию, природу дефектов и внутреннюю пространственную неоднородность, равно как выдавать косвенную информацию о структуре, касающейся гранулометрии, пористости и текстуры.

В докладе эффективность ДР метода, контролирующего природу хаоса, демонстрируется на примере изучения гетерофазного, неравновесного процесса лазерной абляции мишени $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123) в кислороде с осаждением сверхпроводящих пленок на сапфировую подложку. Детальные исследования процессов образования и расширения лазерной плазмы в кислороде, осаждения частиц на подложку, переноса кислорода в пленку, формирования кристаллической структуры пленок, взаимодействия пленки с материалом были проведены в том числе и с ДР диагностикой. Эксперимент показал, что процесс образования аморфной Y123 фазы начинается при комнатной температуре, но вплоть до высоких температур он характеризуется неустойчивостью из-за чрезвычайной чувствительности пленок к конкретным условиям синтеза, где формирование бинарных оксидов опережает формирование самой сверхпроводящей фазы. Эти экспериментально обнаруженные локальные химические изменения пленок на разных этапах неравновесного процесса напыления обосновали новые закономерности, определяющие развитие всей системы в режиме самоорганизации. В докладе представлены и обсуждаются обоснованные способы и конкретные условия направленного подавления хаоса. Это обеспечило выход на однофазные и высоко гомогенные пленки Y123, в монокристалльном состоянии и с ориентационным соответствием с сапфировой подложкой. Такие пленки имели хорошо воспроизводимые, рекордные значения транспортных сверхпроводящих свойств. Химическая диагностика временной эволюции этой системы оказалась принципиально значимой для развития технологии пленок и их применения.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ $RE_2Ti_2O_7$ ($RE = Y, Eu, Gd$)

Гавричев К.С., Гуськов В.Н., Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Хорошилов А.В.,
Никифорова Г.Е.

ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

e-mail: gavrich@igic.ras.ru

Титанаты РЗЭ со структурой пироклора являются компонентами материалов различного назначения, в том числе - высокотемпературных, хотя термодинамические свойства этих соединений изучены недостаточно, что не позволяет оценить их термодинамическую стабильность. Ранее для $Eu_2Ti_2O_7$, который среди титанатов РЗЭ занимает особое положение, поскольку имеет немагнитное основное состояние, было обнаружена пологая аномалия теплоемкости в интервале 10-30 К, которую авторы [1] связали с взаимодействием ионов европия во внутренних и внешних позициях. У $Gd_2Ti_2O_7$ в области самых низких температур была обнаружена аномалия теплоемкости, обусловленная магнитным превращением [2], которая имеет вид максимума с двумя вершинами. Мольная теплоемкость диамагнитного $Y_2Ti_2O_7$, измеренная в [3] методом релаксационной калориметрии на нескольких образцах, показала необоснованное различие результатов в зависимости от массы образца. В данной работе представлены результаты измерения теплоемкости $RE_2Ti_2O_7$ ($RE = Y, Eu, Gd$) методами релаксационной и адиабатической калориметрии, а также ДСК, и рассчитанные термодинамические функции.

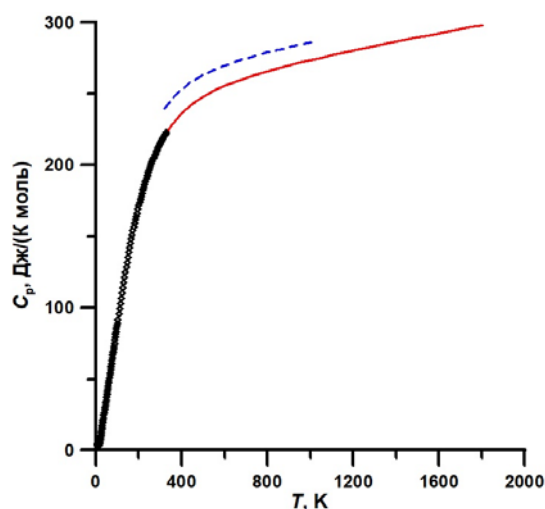


Рис. Теплоемкость $Gd_2Ti_2O_7$.

Символы – данные адиабатической калориметрии, сплошная линия – данные ДСК, штриховая линия – данные [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Результаты наших исследований подтвердили наличие аномалий теплоемкости у $Eu_2Ti_2O_7$ и $Gd_2Ti_2O_7$ в области самых низких температур, а также продемонстрировали не характерный для соединений гадолиния ход теплоемкости $Gd_2Ti_2O_7$ ниже 100 К. Измерения теплоемкости $Eu_2Ti_2O_7$ и $Y_2Ti_2O_7$ в интервале высоких температур выполнены впервые. Сопоставление наших данных по теплоемкости $Gd_2Ti_2O_7$ с литературными [4] показало систематическое различие (рисунок). Анализ данных по теплоемкости показал, что использование теплоемкости соединений иттрия для оценки аномальной теплоемкости Шоттки вместо теплоемкости соединений лантана, лютеция и гадолиния приводит к неточным данным по решеточной теплоемкости соединений РЗЭ.

- [1] P. Dasgupta et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 347–354.
- [2] N. P. Raju et al. // Physical Review B 59(22) (1999) 14489–14498.
- [3] M.B. Johnson et al. // Journal of Solid State Chemistry 182 (2009) 725–729.
- [4] L.T. Denisova, et al. // Inorganic Materials 55(5) (2019) 477–481.

**ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ
ПО ДАННЫМ СВЕРХБЫСТРОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ**

Горбачук В.В., Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А.
КФУ, Химический институт им.А.М.Бутлерова, ул.Кремлевская 18, Казань, 420008
e-mail: Valery.Gorbachuk@kpfu.ru

Проблема полиморфизма органических веществ связана как с вопросом влияния кристаллической упаковки на их биодоступность и, соответственно, на биологическую активность, так и с вопросом истинного молекулярного распознавания. Основная сложность в исследовании этого явления состоит в обнаружении всех возможных полиморфов данного вещества, что осложняется отсутствием способов воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов, которые по этой причине называют «исчезающими». Имеются также проблемы с идентификацией полиморфов и классификацией наблюдаемых полиморфных переходов в связи с тем, что соответствующие изменения упаковки и тепловые эффекты могут быть слабо выраженными, характеристика полиморфов по температурам плавления может быть осложнена низкой термостабильностью исследуемых веществ.

В настоящей работе предложено решение проблемы воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов для веществ, способных к образованию соединений включения (сольватов). Способ основан на использовании твердофазного замещения/вытеснения «гостя» в соединениях включения [1-3]. В результате удастся обеспечить в значительной степени термодинамический контроль процесса получения метастабильных полиморфов, обеспечивающий более мягкие условия их приготовления – без перехода в более стабильную форму [3]. Применимость этого способа показана для ряда каликсаренов и индометацина. Приготовленные полиморфы охарактеризованы методом сверхбыстрой сканирующей чип-калориметрии, которая позволяет определять температуру плавления термически нестабильных веществ, а также метастабильных полиморфов для образцов массой в несколько десятков нанограмм [1].

В работе показано, что нагрев вещества со скоростью несколько сотен градусов в секунду позволяет преобразовать твердофазный эндотермический (энантиотропный) полиморфный переход в монотропный переход с промежуточным плавлением и холодной кристаллизацией. Этот экспериментальный результат впервые подтверждает теоретические представления о твердофазном полиморфном переходе как о процессе, в котором подвижность молекул на границе раздела фаз, быстро повышающаяся с ростом температуры, сопровождается относительно медленной нуклеацией и кристаллизацией новой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета «Приоритет-2030».

[1] Gataullina, K. V., Ziganshin, M. A., Stoikov, I. I., Klimovitskii, A. E., Gubaidullin, A. T., Suwińska, K., Gorbachuk, V. V. *Crystal Growth and Design*. 2017. V.17, №6. P.3512–3527.

[2] Gataullina, K., Buzyurov A., Ziganshin, M., Padnya, P., Stoikov, I., Schick, C., Gorbachuk, V. // *CrystEngComm*. 2019. V.21. P.1034-1041.

[3] Gabdulkhaev, M.N., Ziganshin, M.A., Buzyurov, A.V., Schick, C., Solovieva, S.E., Popova, E.V., Gubaidullin, A.T., Gorbachuk, V.V. // *CrystEngComm*. 2020. V.22, №42. P.7002–7015.

**ОТ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДО КОНГЛОМЕРАТОВ:
ПОИСК ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ,
ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТИП КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,
НА ОСНОВЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ И ИХ РАСТВОРИМОСТИ В АЛКАНАХ**

Захарычев Д.В., Герасимова Д.П., Файзуллин Р.Р.
ИОФХ ФИЦ КазНЦ РАН, ул. Академика Арбузова, 8, Казань, 420088
e-mail: dmzakhar@gmail.com

Способ кристаллизации хирального вещества – псевдорацемат, рацемическое соединение или рацемический конгломерат – определяется в первую очередь соотношением термодинамических потенциалов соответствующих кристаллических форм. В данном контексте представляется важным выявление систематических тенденций в изменении энергетических соотношений между фазами различных соединений при варьировании структуры. Обнаружение таких тенденций может дать возможность целенаправленного внесения изменений в структуру с целью управления термодинамической предпочтительностью кристаллизации такой системы в виде рацемического конгломерата, рацемического соединения либо ограниченного или неограниченного твердого раствора.

На примере неограниченного твердого раствора энантиомеров *пара*-пропоксифенилового эфира глицерина нам удалось обнаружить и измерить хиральную дискриминацию в твердой фазе на основании серии экспериментов по сопоставлению состава насыщенных растворов над твердой фазой с составом самой твердой фазы. Показано, что для твердых растворов хиральная дискриминация может быть количественно оценена через разность энергий молекул двух энантиомеров во внутрикристаллическом окружении. Для изучаемой системы в области составов $x > 0.8$ эта величина составляет -1.2 кДж·моль⁻¹ [1]. Представляемые результаты демонстрируют, что за внешне близким к идеальному поведению твердых растворов энантиомеров могут скрываться существенные эффекты хиральной дискриминации в твердой фазе.

Данные по растворимости в алкане (циклогексане) и термодинамические параметры плавления также были использованы нами для сопоставления энергетических характеристик кристаллических структур, образованных соединениями ряда *пара*-алкилфениловых эфиров глицерина ($R = Me, Et, n-Pr, n-Bu, i-Pr, t-Bu$). В ряду исследуемых веществ выявляются отдельные тренды для рацемических соединений и скалематов, причем наблюдается систематическое преимущество рацемических соединений над скалематами. Среди скалематов эта тенденция нарушается при увеличении длины неразветвленного заместителя; *n-Pr* и *n-Bu*, хорошо ложатся на тот же тренд, что и рацемические соединения, причем эта аномалия позволяет *n-Pr* образовывать рацемический конгломерат. Следует отметить, что такой подход дает возможность построить термодинамические циклы для определения свободных энергий растворения/сублимации метастабильных фаз, для которых прямое экспериментальное определение их невозможно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-23-01152).

[1] Zakharychev D.V., Gerasimova D.P., Fayzullin R.R. // *J Struct Chem.*, 2023, **64**, 216–226.

**ДИФФУЗИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА
В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}$**

^{1,2}Иванов И.Л., ²Закирьянов П.О., ^{1,2}Середа В.В., ²Мазурин М.О.,
^{1,2}Яговитин Р.Е., ^{1,2}Малышкин Д.А., ^{1,2}Цветков Д.С., ²Зуев А.Ю.

¹Лаборатория Водородной Энергетики, УрФУ, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, Россия, 620026

²ИЕНиМ УрФУ, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, Россия, 620026
e-mail: ivan.ivanov@urfu.ru

Слоистые кобальтиты $REBaCo_{2-x}M_xO_{6-d}$ (RE – редкоземельный элемент, M – 3d металл) со структурой перовскита привлекли большое внимание из-за интересных магнитных свойств и высокой смешанной ионно-электронной проводимости. Электро-транспортные свойства этих материалов позволяют использовать их для изготовления катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Порошкообразные образцы $REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}$ ($RE = Pr, La, Y$) были синтезированы с использованием глицерин-нитратного метода. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал отсутствие вторичных фаз. Кристаллическая структура $REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}$ ($x = 0-0,6$) исследована методом рентгеновской дифракции *in situ* в интервале температур 25-1000°C и парциальных давлений кислорода $10^{-4} - 0,21$ атм. Кислородная нестехиометрия двойных перовскитов $REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}$ ($x = 0-0,6$) измерялась в зависимости от парциального давления кислорода и температуры $400 \leq T, ^\circ C \leq 1000$ с использованием термогравиметрического (ТГ) метода и кулонометрического титрования (КТ). Дефектная модель $REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}$ проверена на экспериментальных данных нестехиометрии кислорода ТГ и КТ. Электропроводность и коэффициент Зеебека измеряли четырехконтактным методом на постоянном (импульсном 1Гц) токе в диапазоне температур 500-1000°C и при различных парциальных давлениях кислорода $10^{-3} - 0,21$ атм.

Коэффициент химической диффузии и константа поверхностного обмена в двойных перовскитах рассчитаны из данных релаксации электропроводности (ECR) в интервале температур 500-1000°C и парциальных давлений кислорода $10^{-3} - 0,21$ атм. Коэффициент самодиффузии и константы поверхностного обмена кислорода рассчитывали с использованием данных ECR и дефектной модели $REBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-d}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00834).

АВТОМАТИЗАЦИЯ СТАТИЧЕСКОГО ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА С МЕМБРАННЫМ НУЛЬ-МАНОМЕТРОМ

Казаков И.В., Дойников Д.А.

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

e-mail: i.v.kazakov@spbu.ru

Тензиметрические методы применяются для определения давления насыщенного и ненасыщенного пара в широкой области температур и давлений. Различные варианты методов тензиметрии позволяют работать в областях низкого (10^{-3} атм.) и высокого (100 атм.) давления в диапазоне температур от 4 до 2000 К [1]. В отличие от кинетических и динамических методов, статический тензиметрический метод обладает возможностью исследования равновесий как в системах газ-конденсированная фаза, так и гомогенных газофазных системах. Разработанный [2] и успешно применяемый вариант статического метода со стеклянным нуль-манометром чрезвычайно трудоемок в работе, поскольку все манипуляции по компенсации и регистрации нулевого положения выполняются вручную. Развитие микроэлектроники позволило в 2010 г. начать работы по автоматизации метода [3]. Задача успешно решена при помощи компьютерного управления по сбору и анализу данных, а также регистрации нулевого положения мембранного нуль-манометра при помощи магнитных датчиков положения, основанных на эффектах Холла или магнеторезистивном эффекте. Установка позволяет в автоматическом режиме проводить измерения, что повысило точность и воспроизводимость эксперимента. Чувствительность измерения температуры составляет 0.01°C , давления - 0.1 мм рт. ст., погрешность величины p/T составляет ± 0.002 мм рт. ст./К. Кроме того, путем предварительной калибровки удалось уменьшить систематические ошибки в определении давления, возникающие за счет теплового расширения стеклянных частей прибора при нагревании [4].

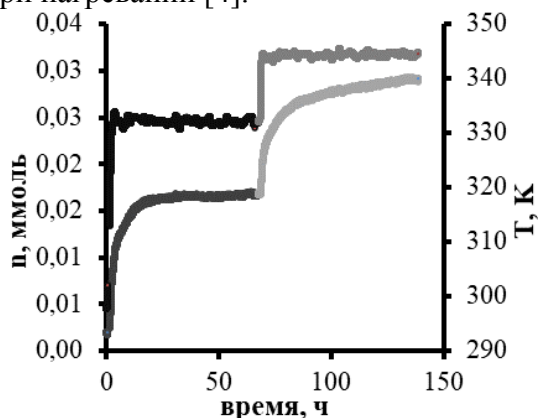


Рис. 1. Зависимость давления от температуры для $IDippGeH_2BH_2PH_2$ при нагревании и термостатировании в течение 140 ч.

В качестве примера работы автоматической тензиметрической установки на рис. 1 представлены результаты исследования комплекса с NHC $IDipp-rGeH_2BH_2PH_2$ ($IDipp$ - 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-имидазол-2-илиден). Показана возможность проведения длительных непрерывных экспериментов и анализа газовой смеси при проведении экспериментов по охлаждению до температуры жидкого азота. Установлено, что одним из основных газообразных продуктов термического разложения является водород.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-DFG (грант № 21-43-04404).

[1] Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Тензиметрические исследования гетерогенных равновесий. Ленинград: Химия, 1970. 208 с.

[2] Суворов А.В., Новиков Г.И. // Зав. лаб. 1959. Т. 25. № 6. С. 750-751.

[3] Давыдова Е.И., Дойников Д.А. и др. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 6. С. 843-859.

[4] Д.А. Дойников, И.В. Казаков, И.С. Краснова, А.Ю. Тимошкин // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 8. С. 1429-1434.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ/ПЛАСТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ В ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ^2H ЯМР

^{1,2}Колоколов Д.И., ¹Художитков А.Э., ¹Степанов А.Г., ³Лювиг Р.

¹ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

²НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

³Университет г. Росток, ул. Альберта Эйнштейна, 27, Росток, 18059

e-mail: kdi@catalysis.ru

Протонные ионные жидкости представляют собой сравнительно новый и интенсивно развивающийся класс функциональных материалов для широкого спектра приложений. Так, ПИЖ активно исследуются в качестве материалов для биосовместимых наполнителей и криопротекторов, сред для каталитических процессов, а также электролитов для ион-обменных источников питания. Для всех этих задач, характер фазового перехода жидкость-твердое тело в ПИЖ является краеугольным камнем, поскольку определяет границы применимости материала. Поэтому важной практической и фундаментальной задачей является определение зависимости характера фазового перехода от молекулярного строения ионов ПИЖ. Недавно нами было обнаружено [1], что характерной особенностью для целого ряда различных типов катионов ПИЖ оказалось наличие как минимум двух видов твердых фаз: низкотемпературная фаза, в которой молекулярная подвижность ионов полностью подавлена, и высокотемпературная, в которой часть катионов и анионов вовлечена в быстрое изотропное движение, т.е. в фазе пластического кристалла. Используя метод ^2H ЯМР спектроскопии твердого тела, нам удалось показать само наличие этих фаз, определить и сопоставить с калориметрическими

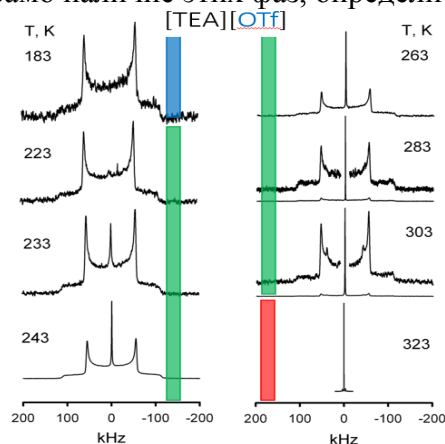


Рис. 1. Температурная зависимость спектра ^2H ЯМР N-D группы 3-этиламмониевого катиона в ПИЖ на основе трифлат-аниона.

данными температуры фазового перехода кристалл-пластический кристалл. Нам удалось показать растянутый характер этого перехода, т.е. после появления популяция пластической фазы монотонно нарастает вплоть до температуры перехода твердое тело-жидкость. Оказалось, что спектроскопия ^2H ЯМР позволяет давать количественную оценку перехода и определять для каждой температуры эффективную константу равновесия. Это позволило определить термодинамические параметры данного фазового перехода. В представляемой работе, нам удалось показать на примере три-алкиламмониевых ПИЖ как энтальпия и энтропия перехода в пластический кристалл в замороженных ПИЖ зависит от их строения: от длины цепи в алкильной группе, а также силы водородной связи с анионом (мезилат или трифлат).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 21-13-00047).

[1] Khudozhitkov A.E.; Stange P.; Bonsa A.M.; Overbeck V.; Appelhagen A.; Stepanov A.G.; Kolokolov D.I.; Paschek D.; Ludwig R. Dynamical Heterogeneities in Ionic Liquids as Revealed from Deuteron NMR // Chemical Communications – 2018. Т. 54. – С. 3098-3101.

**АДИАБАТИЧЕСКИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ
ПОЛУМИКРОКАЛОРИМЕТР.
ИЗМЕРЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ВЕЩЕСТВ: МЕДЬ, n-ГЕПТАН**

Малышев В.М., Дружинина А.И., Семавин К.Д.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, 119992
e-mail: vladirmalyshev931@gmail.com

Проведены определения теплоемкости эталонных образцов меди и n-гептана в области температур 77.4 - 350 К на автоматическом вакуумном адиабатическом полумикрокалориметре, устройство которого представлено в стендовом докладе «Адиабатический погружной мини-калориметр. Конструкция и методы измерений» (секция III).

Для образца меди (МОБ (безкислородная), чистота 99.97 вес. %) получено среднее квадратичное отклонение (СКО) экспериментальных данных от литературных [1] равное 0.03 %; максимальное отклонение составило 0.11 %.

Для хроматографически чистого образца n-гептана (коммерческий образец фирмы «Sigma», чистота 99+ мол. %) СКО составило 0.12 %; максимальное отклонение 0.20 % [2, 3].

Установка позволяет получать физико-химические характеристики фазовых переходов и чистоту образца, что показано нами на образце n-гептана. Для этого методом дискретного ввода энергии (дробного плавления образца) найдена зависимость равновесной температуры плавления, T_i , от обратной величины мольной доли расплава, $1/F_i$. Полученные данные аппроксимированы уравнением: $T_i = \Delta T \cdot 1/F_i + T_{\text{fus}}^0$. Найдены температура, T_{fus}^0 , и депрессия, ΔT , точки плавления. Суммированием дискретных вводов энергии при плавлении образца с учетом теплоты нагрева контейнера, определена энтальпия плавления, $\Delta_{\text{fus}}H_m$.

Используя хорошо известное термодинамическое соотношение [4]: $N_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H_m \cdot \Delta T}{R \cdot (T_{\text{fus}}^0)^2}$ (где N_2 – количество примеси в образце, R – газовая постоянная), определена чистота исследованного коммерческого образца n-гептана, N_1 . В Таблице приведены физико-химические характеристики n-гептана и чистота, полученные в настоящей работе и имеющиеся в литературе.

Таблица. Сравнение физико-химических характеристик n-гептана.

Свойство	Настоящая работа	[2]	[3]
T_{fus}^0 , К	182.58±0.02	182.55±0.01	182.59±0.01
$\Delta_{\text{fus}}H_m$, Дж/моль	13948±10	14037±8	13950±14
$^a N_1$, мол. %	<u>99.782±0.002</u>	<u>99.999±0.002</u>	<u>99.748±0.002</u>

$^a N_1$, мол. %, количество основного вещества в образце.

[1] Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., Taymasova S.T. and Bekturganov N.S. // J. Chem. Eng. Data. 56 (2011) 195-204.

[2] McCullough John P. and Messerly John F. // U. S. Bureau of Mines Bull. 596 (1961) 1-15.

[3] Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Сб.: Термодинамика органических соединений. Горький. 5 (1976) 89-105.

[4] Mair B.J., Glasgow A.R. Jr., Rossini F.D. // J. Res. Natl. Bur. Stand., 26 (1941) 591–620.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В АЗОТНОЙ ПОРОМЕТРИИ

Иванов А.Д., Мельгунов М.С.

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

e-mail: max@catalysis.ru

Одна из задач машинного обучения (МО) – дать инструмент, позволяющий переложить на компьютер рутину анализа численных данных, характеризующих физические явления, оставляя исследователю время на научную интерпретацию и существенно облегчая её. Особенно полезен такой подход в тех физико-химических методах, где, ввиду различных причин, возможны различные варианты анализа. Характерный пример – азотная порометрия, широко известный метод, позволяющий рассчитывать *a posteriori* из одних физических данных разными способами такие важнейшие параметры, как удельная поверхность, дисперсность, объём пор и их распределение по размерам. Выбор конкретного способа расчёта на сегодняшний день целиком лежит на человеке, в то время как уже давно сформулированы соответствующие рекомендации [1], строгое применение которых позволило бы сделать такой выбор однозначным и автоматическим, т.е. снизить влияние субъективного фактора.

В данной работе мы обсуждаем примеры использования обучаемых нейронных сетей в задачах азотной порометрии. Мы показываем возможность расчёта изотерм адсорбции для цилиндрических и щелевидных пор произвольного размера на основе обучающего набора модельных изотерм, рассчитанных в рамках теории функционала нелокальной плотности (ТФНП) [2,3]. Ввиду ряда причин, в том числе из-за слабой возможности распараллеливания, точный расчёт по ТФНП одной изотермы на современных компьютерах может занимать до нескольких дней. В то же время, нейронная сеть, обученная по достаточно представительному набору таких заранее рассчитанных изотерм для разных размеров пор, переводит задачу в режим расчёта в реальном времени. Набор модельных изотерм может быть использован для построения интегральных изотерм, соответствующих модельным материалам с заданным распределением пор по размерам. В свою очередь, набор интегральных изотерм может быть использован для обучения нейронной сети детектировать, например, наличие микропор (пор размером менее 2 нм). На сегодняшний день такое детектирование существенно зависит от предпочтений пользователя применять тот или иной традиционный метод анализа данных. Ещё один пример – определение типа петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, позволяющий проводить корректный выбор способа расчёта распределений пор по размерам [4]. Все перечисленные нейронные сети, обученные на модельных расчётах, проверены на реальных данных и показывают хорошую применимость в плане точности прогноза целевых параметров и зависимостей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект АААА-А21-121011390054-1, для ИК СО РАН).

[1] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V. et al // Pure Appl. Chem. 2015. V.87. P. 1051–1069.

[2] Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V. // Langmuir. 2006. V.22. P.11171–11179.

[3] Neimark, A.V., Lin, Y., Ravikovitch, P.I., et al // Carbon. 2009. V.47. P. 1617–1628.

[4] Mel'gunov M.S. // Adsorption. 2023. doi: 10.1007/s10450-022-00369-5.

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Мухаметзянов Т.А.

ФГАОУ ВО КФУ, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008

e-mail: Timur.Mukhametzyanov@kpfu.ru

Огромное множество окружающих нас материалов фактически существуют в значительно неравновесных состояниях. Это касается полимеров, температура стеклования которых выше комнатной, композиционных материалов, сплавов и т.д. Технологии обработки этих материалов ориентированы на сокращение длительности получения готового изделия, поэтому процессы релаксации, обычно медленные около комнатной температуры, не успевают пройти.

Дифференциальная сканирующая калориметрия является крайне востребованным методом для изучения термодинамического состояния материалов, однако относительно невысокие скорости сканирования не позволяют с одной стороны воспроизводить условия, реализующиеся в ходе обработки материалов, а с другой, затрудняют исследование неравновесного состояния материалов за счет протекания процессов реорганизации.

Новые возможности для исследования материала открывает метод сверхбыстрой калориметрии [1, 2], в котором обеспечивается контролируемые нагрев и охлаждение образцов микрометрового размера со скоростью до 10^6 К/с.

Использование метода сверхбыстрой калориметрии позволяет исследовать процессы релаксации, нуклеации и кристаллизации в глубокопереохлажденном расплаве, исследовать плавление термически нестойких веществ и материалов, изучить термическое поведение кристаллических полиморфов.

В докладе раскрыты принципы работы сверхбыстрых калориметров, а также показаны результаты использования метода сверхбыстрой калориметрии для исследования различных материалов, полученные в НИЛ «Сверхбыстрой калориметрии» КФУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета «Приоритет-2030».

[1]. Fast Scanning Calorimetry // под ред. С. Schick, V. Mathot. – Cham: Springer International Publishing, 2016.

[2]. Schick C., Mukhametzyanov T.A., Solomonov B.N. // Reviews and Advances in Chemistry. 2021. Т. 11. С.1–72.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ С ГЕНЕРИРОВАНИЕМ ЗАРЯДОВ: ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ, ВОЗДЕЙСТВИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ

Остроушко А.А., Русских О.В., Пермякова А.Е., Кудюков Е.В., Жуланова Т.Ю.,
Тонкушина М.О., Гагарин И.Д.
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Одним из широко применяемых в последнее время методов синтеза разнообразных наноразмерных сложнооксидных материалов является горение нитрат-органических прекурсоров. Известно, что свойства получаемых таким методом объектов зависят от условий синтеза, в частности, химической природы органического компонента (глицин, глицерин, мочевины, лимонная кислота, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон и пр.) и соотношения окислителя/восстановителя. При этом в качестве еще одного, ранее не учитываемого, важного фактора выступает процесс генерирования электрических зарядов в прекурсорах при горении. Сведения об этом явлении имеются в литературе [1, 2]. Представляет, как научный, так и практический интерес дальнейшее изучение генерирования зарядов и его влияния на формирование морфологии наноразмерных оксидных систем, а также связанных с ней свойств, в частности магнитных. В том числе важным моментом является воздействие на процессы генерирования зарядов и формирования материалов внешних электромагнитных полей.

В ходе исследований обнаружено противоположное действие переменного электромагнитного и постоянного магнитного поля на генерирование зарядов в прекурсорах. Первое смещает измеряемую разность потенциалов земля – прекурсор в сторону существенных положительных зарядов, второе – напротив сдвигает знак зарядов в отрицательную сторону. Это становится понятным, если учесть, что заряды в прекурсорах возникают за счет выноса ионизированных молекулярных группировок в окружающую среду. В первом случае при возникновении отрицательно заряженных частиц под действием эмитируемых наночастицами электронов интенсифицируется процесс выноса, в постоянном же магнитном поле удерживаются парамагнитные группировки. Таким образом, обнаружен сильный магнитно-газоселективный эффект при синтезе.

Важным моментом является возможность образования цепочечных ансамблей частиц при суперпозиции электростатического отталкивания наночастиц и их магнитного взаимодействия (в частности, при синтезе гексаферритов стронция, бария и т.п.). Такие ассоциаты оказываются механически прочными, сохраняясь при компактизации порошков. Они позволяют получить высококоэрцитивные оксидные материалы на основе гексаферритов, допированного манганита лантана. Проведена оценка потенциалов указанных взаимодействий и условий, позволяющих повысить вероятность получения цепочечных ассоциатов. Получены данные о гистерезисных магнитных характеристиках синтезированных при различных условиях образцов, измерены также такие характеристики манганитов, как магниторезистивный и магнетокалорический эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-23-00718).

[1] Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Y., Permyakova A.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 799-809.

[2] Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Y. Ceram. Int. 2021. V. 47. № 15. P. 21905-21914.

ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МИКРОРЕАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА

Проскурина О.В.

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

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

e-mail: proskurinaov@mail.ru

Материалы на основе ортоферрита висмута (BiFeO_3) интересуют исследователей в связи с перспективами использования их в качестве мультиферроиков при $T = 298.15$ К, фотокатализаторов, полупроводников. Морфология, размеры и структура наночастиц, наличие и количество примесных фаз могут существенно влиять на механические и функциональные свойства материалов, в том числе, и на магнитные, электрофизические, фотокаталитические свойства ортоферрита висмута [1, 2], что показывает необходимость развития методов синтеза нанопорошков ортоферрита висмута.

Целью работы было определение влияния различных типов микрореакторов и режимов синтеза на формирование однофазных нанопорошков на основе ортоферрита висмута с минимально возможными размерами кристаллов.

Синтез нанокристаллического BiFeO_3 проводился путем соосаждения гидроксидов висмута и железа с их последующей термообработкой. Соосаждение гидроксидов проводилось с использованием микрореакторной техники: 1) в режиме «затопленных струй» [3], 2) в режиме смешения растворов реагентов в микрореакторе со свободно сталкивающимися струями с образованием так называемой «пелены» [4], 3) в режиме смешения растворов реагентов в микрореакторе с тангенциально закрученными потоками [5]. Осаждённые, промытые и высушенные гидроксиды нагревались в трубчатой печи в платиновом тигле при температуре 490°C в режиме «отжиг-закалка» в течение 1 минуты, что позволило получить однофазный нанокристаллический ортоферрит висмута.

Ортоферрит висмута с наименьшим средневзвешенным размером кристаллитов – 12 нм, образуется при использовании для соосаждения гидроксидов микрореактора с тангенциально закрученными потоками растворов реагентов. Минимальный размер кристаллов BiFeO_3 по данным просвечивающей электронной микроскопии определен как 3-4 нм.

Формирование нанокристаллического ортоферрита висмута может быть объяснено в рамках механизма самоорганизации пространственных ограничений роста частиц, возникающих в вихрях масштаба Колмогорова в различных типах микрореакторов. Для синтеза наночастиц с минимально возможными размерами в условиях формирования подобных пространственных ограничений важным является организация большой поверхности контакта реагентов и быстрого выведения продуктов взаимодействия из зоны реакции, чему способствует использование микрореакторной техники.

Исследования проводились в Инжиниринговом центре СПбГТИ(ТУ). Автор выражает глубокую благодарность В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-63-47016).

[1] Lomanova N.A., Panchuk V.V. et al. // *Ferroelectrics*. 2020. V. 569, N1. P. 240–250.

[2] Егорышева А.В., Краев А.С. и др. // *ЖНХ*. 2020. Т. 65, № 8. С. 1128–1139.

[3] Проскурина О.В., Соколова А.Н. и др. // *ЖНХ*. 2021. Т. 66, № 2. С. 160–167.

[4] Proskurina O.V., Abiev R.S. et al. // *Chem. Eng. Proc.: Proc. Intens.* 2019. V. 143. P. 107598.

[5] Абиев Р.Ш., Макушева И.В. // *ТОХТ*. 2022. Т. 56, № 2. С. 137–147.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕТОДИК ПРЕЦИЗИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНЗОРА ТЕПЛОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

^{1,2}Серебренникова П.С., ^{1,2}Панченко, А.В., ³Лобанов С.И., ²Сухих А.С.,
³Исаенко Л.И., ^{1,2}Громилов С.А.

¹НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

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

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

e-mail: ps.serebrennikova@yandex.ru

При проведении низко- и высокотемпературных исследований кристаллических материалов на поликристаллах возникают существенные проблемы, связанные с перекрытием дифракционных линий. Это особенно существенно для кристаллических фаз средних и низших сингоний, имеющих параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) более 10 Å. В этом случае логичным кажется переход к исследованию температурного поведения на примере отдельных монокристаллов (конечно, если они доступны), однако стандартный метод рентгеноструктурного анализа не позволяет проводить измерения ПЭЯ с достаточной точностью. Особенно это важно при выявлении небольших отклонений ПЭЯ вблизи особых точек. Целью данной работы является разработка комплекса методов прецизионного определения зависимостей ПЭЯ(Т) монокристаллов любых сингоний.

В рамках настоящей работы предложен ряд новых подходов к калибровке 2D-детектора монокристалльного дифрактометра:

1) калибровка экваториального сечения детектора по междублетному расстоянию выбранного отражения монокристаллического внешнего эталона, по теоретическому угловому расстоянию между двумя соседними отражениями или при равномерном заполнении всей экваториальной плоскости рефлексами эталона для ее полной калибровки. Вид зависимости ПЭЯ(Т) исследуемых фаз далее определяется при отслеживании миграции некоторого количества их рефлексов по экваториальному сечению детектора при изменении температуры, с расчетом их углового положения по проведенной ранее калибровке. На примере монокристаллов InSb ($F-43m$) и твердого раствора $Ag_{0.8}Li_{0.2}InSe_2$ ($I-42d$), с использованием трехкружного гониометра, продемонстрирована возможность применения данного семейства методик для исследования монокристаллов высших и средних сингоний. Использование рефлексов с $2\theta \approx 100^\circ$, при уточнении ПЭЯ InSb, позволило провести измерения параметра элементарной кубической ячейки с относительной погрешностью 7×10^{-5} ;

2) калибровка всей плоскости детектора рентгеновского дифрактометра при съемке эталонного кристалла в произвольных положениях, при использовании разработанной программы SearchXY-2 θ . Данная программа позволяет, после проведения калибровки детектора, выполнить переход от координат рефлексов исследуемой фазы в системе детектора к их положениям по 2θ , с последующим расчетом ПЭЯ исследуемых фаз МНК. Показано, что данная методика может быть применена к монокристаллам любой сингонии, даже при самом неблагоприятном варианте - использовании одноосного гониометра, как на серийных рентгеновских дифрактометрах, так и на монокристалльных станциях синхротронного излучения.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700313-8; в рамках проекта Приоритет-2030; гранта РНФ № 19-12-00085-П (рост кристаллов) и частично в рамках государственного задания ИГМ СО РАН (анализ состава шихты при выращивании кристаллов).

ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ

М.Г. Шеляпина

СПбГУ, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034

e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru

Цеолиты обладают уникальными структурными и химическими свойствами, которые жизненно важны для широкого спектра применений. Они являются наиболее важными твердотельными катализаторами, используемыми в традиционной нефтехимической промышленности, используются для улавливания и преобразования CO₂ в топливных элементах, для преобразования биомассы, очистки воздуха и воды и т.д. [1]. Цеолиты также известны как молекулярные сита: уникальная пористая структура цеолитов, которая включает упорядоченную систему каналов и полостей, экранирует крупные молекулы и пропускает только молекулы с размером, равным или меньшим размера пор. Каталитические свойства цеолитов определяются наличием кислотных центров: (i) мостиковых гидроксильных групп (Si–OH–Al), которые действуют как кислотные центры Бренстеда (BASs); (ii) кислотные центры Льюиса (LASs), которые связаны с каркасными или внекаркасными видами Al или введенными гетероатомами, такими как Zn, Ti и т.д.). Кроме того, BASs и LASs в цеолитах также могут проявлять синергизм, повышающий каталитическую эффективность [2].

Для оптимизации массопереноса частиц и, таким образом, повышения эффективности катализатора в цеолитах может быть создана вторичная пористость [3]. Понимание взаимосвязи между структурой и каталитической активностью является необходимым условием для оптимизации каталитических свойств иерархических цеолитов. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является одним из наиболее универсальных экспериментальных методов исследования локальной структуры твердых тел, включая иерархические цеолиты [4, 5]. Кроме того, этот метод позволяет получать на микроскопическом уровне информацию о динамике гостевых молекул и взаимодействии молекул с внутренней поверхностью цеолита [4].

В данном докладе представлен краткий обзор современных применений твердотельного ЯМР для изучения цеолитных катализаторов с иерархической пористостью: исследование локальной структуры, связности пор, кислотности, свойств массопереноса, взаимодействий хозяин-гость, механизмы каталитических реакций и т.д.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00448).

[1] Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R.G. Bell, C.R.A. Catlow, Chem. Soc. Rev. 44, 7044 (2015).

[2] C.J. Baranowski, M. Roger, A.M. Bahmanpour, O. Kröcher, ChemSusChem 12, 4421 (2019).

[3] W.J. Roth, P. Nachtigall, R.E. Morris, J. Čejka. Chem. Rev. 114, 4807 (2014).

[4] M. Shelyapina, R. I. Yocupicio-Gaxiola, Iuliia V Zhelezniak, M. Chislov, J. Antúnez-García, F. N. Murrieta-Rico, D. Galván, V. Petranovskii, S. Fuentes-Moyado, Molecules 25, 4678 (2020).

[5] M. G. Shelyapina, A. Mazur, R.I. Yocupicio-Gaxiola, U. Caudillo-Flores, A. Urtaza, I.A. Rodionov, I.A. Zvereva, V. Petranovskii, Appl. Magn. Reson. (2022). (in press) doi: 10.1007/s00723-022-01498-4

ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА И МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА(II) С 1-ГИДРОКСИ-1*H*-ИМИДАЗОЛАМИ

¹Шеховцов Н.А., ²Николаенкова Е.Б., ¹Воробьёва С.Н., ³Плюснин В.Ф., ¹Виноградова К.А., ¹Берёзин А.С., ²Тихонов А.Я., ¹Бушуев М.Б.

¹ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

²НИОХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090

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

e-mail: shekhovtsov@niic.nsc.ru

Фотоперенос протона (Excited State Intramolecular Proton Transfer, ESIPT, рис. 1) – одна из наиболее распространенных реакций современной фотохимии, характерная для соединений, содержащих короткую внутримолекулярную водородную связь. Соединения на основе 1-гидрокси-1*H*-имидазола представляют собой новый класс флуорофоров, способных проявлять фотоперенос протона. В нашей группе был синтезирован и охарактеризован ряд производных 1-гидрокси-1*H*-имидазола, которые могут выступать в качестве *N,N*-донорных лигандов при синтезе координационных соединений за счёт наличия пиридинового заместителя в положении 4 имидазольного цикла. Комплексы галогенидов цинка(II) были получены по реакциям ZnX_2 ($X = Cl, Br, I$) с данными 1-гидроксиимидазолами.

Цель данной работы – исследование фотофизических и фотохимических свойств вышеуказанных соединений квантовохимическими методами, а также сравнение полученных расчётных данных с экспериментальными данными. Для моделирования люминесценции в растворе и в твёрдом состоянии применялись модель поляризуемого континуума (PCM) и метод QM/MM, соответственно.

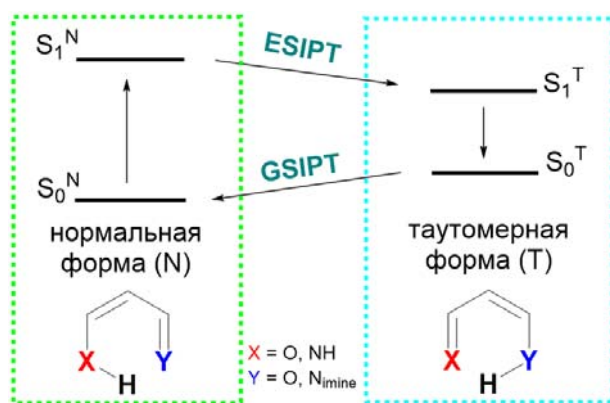


Рис. 1. Процесс фотопереноса протона.

Анализ потенциальных кривых вдоль координаты реакции фотопереноса протона позволил выявить причины, ответственные за сдвиг полосы флуоресценции при переходе от менее сопряжённой π -системы одного лиганда к более сопряжённой π -системе другого лиганда. Показано, что введение заместителей в протоноакцепторную часть ESIPT-флуорофора приводит к сдвигу полосы эмиссии в красную область, в то время как введение заместителей в протонодонорную часть молекулы не влияет на положение данной полосы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-13-00216, <https://rscf.ru/project/21-13-00216/>, <https://rscf.ru/en/project/21-13-00216/>, в Институте неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

[1] Shekhovtsov N.A., Vinogradova K.A., Nikolaenkova E.B., Berezin A.S., Plyusnin V.F., Naumov D.Y., Per-vukhina N.V., Tikhonov A.Y., Bushuev M.B. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 9818–9835.

[2] Shekhovtsov N.A., Nikolaenkova E.B., Berezin A.S., Plyusnin V.F., Vinogradova K.A., Naumov D.Y., Per-vukhina N.V., Tikhonov A.Y., Bushuev M.B. // Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 15166–15188.

СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

Бажин Н.М.

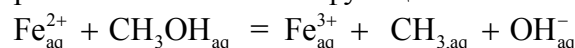
ИХКГ СО РАН ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090

e-mail: bazhin8999@kinetics.nsc.ru

Цель работы заключается в создании базы стандартных значений термодинамических параметров положительных и отрицательных ионов в водных растворах [1,2]. До нашей работы стандартные значения термодинамических параметров для ионов в водных растворах не существовали. В настоящее время существует две системы представления термодинамических данных: стандартная, в которой элементы представлены в виде простых веществ с параметрами, и конвенционная, в которой

$$\Delta_f H_{\text{conv}}^{\circ}(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0 \text{ кДж/моль}, \Delta_f G_{\text{conv}}^{\circ}(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0 \text{ кДж/моль} \text{ и } S_{\text{conv}}^{\circ}(\text{H}_{\text{aq}}^+) = 0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Термодинамические параметры обеих систем не были согласованы, и это не позволяло рассчитывать термодинамические параметры химических реакций, в которых принимают участие вещества, параметры которых принадлежат к различным системам. Например, невозможно было рассчитать изменение функции Гиббса в реакции



Для получения термодинамических параметров в единой системе необходимо выразить параметры ионов в стандартной системе. Для этого была использована реакция восстановления иона газообразным водородом $\text{A}_{\text{aq}}^{n+} + n/2 \cdot \text{H}_{2,\text{gas}} \rightarrow \text{A}_{\text{st}} + n \cdot \text{H}_{\text{aq}}^+$. Рассчитанные термодинамические параметры реакции в обеих системах обязаны совпадать. Сравнение параметров обеих реакций позволило получить уравнение связи [1]:

$$\Delta_f \Phi_{\text{conv}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) + n \Delta_f \Phi_{\text{st}}^{\circ}(\text{H}_{\text{aq}}^+)$$

Используя стандартные термодинамические параметры для протона [1], получаем уравнения для расчета стандартных термодинамических параметров положительных и отрицательных ионов в водных растворах [1]

$$\Delta_f H_{\text{standard}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) = \Delta_f H_{\text{conv}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) + n \cdot \Delta_f H^{\circ}(\text{H}_{\text{aq}}^+) = \Delta_f H_{\text{conv}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) + n \cdot 386.25, \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G_{\text{standard}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) = \Delta_f G_{\text{conv}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) + n \cdot \Delta_f G^{\circ}(\text{H}_{\text{aq}}^+) = \Delta_f G_{\text{conv}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) + n \cdot 412.5, \text{ кДж/моль},$$

$$S_{\text{standard}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) = S_{\text{conv}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) + n \cdot S^{\circ}(\text{H}_{\text{aq}}^+) = S_{\text{conv}}^{\circ}(\text{A}_{\text{aq}}^{n+}) - n \cdot 43.54, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Например, для реакции $\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} + \text{CH}_3\text{OH}_{\text{aq}} = \text{Fe}_{\text{aq}}^{3+} + \text{CH}_{3,\text{aq}} + \text{OH}_{\text{aq}}^{-}$

$$\Delta_f G^{\circ} = \quad 746.1 \quad -175.31 \quad 1232.8 \quad 160.0 \quad -569.92 \text{ кДж/моль} \quad [1, 2]$$

$$\Delta_f G^{\circ} = 252.09 \text{ кДж/моль}$$

Зная стандартные термодинамические параметры ионов в газовой и водной фазах, можно рассчитать изменение этих параметров при сольватации.

[1] N.M. Bazhin. Standard Values of the Thermodynamic Functions of the Formation of Ions in an Aqueous Solution and their Change during Solvation. // J. Phys. Chem. A 2020, 124, 11051–11060.

[2] N.M. Bazhin. Standard and transformed values of Gibbs energy formation for some radicals and ions involved in biochemical reactions Archives of Biochemistry and Biophysics 686 (2020) 108282.

ПРИМЕНЕНИЕ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

¹Беляев Д.В., ²Титов А.А., ¹Корх Ю. В., ^{1,2}Титов А.Н., ^{1,3}Кузнецова Т.В.

¹ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137

²ИЕНиМ УрФУ, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, 620026

³ФТИ УрФУ, ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620043

e-mail: danil.belyaev08@gmail.com

Слоистые дихалькогениды переходных металлов имеют перспективы применения в электронике и оптоэлектронике за счет своих уникальных физических свойств: топологическая сверхпроводимость [1], волны зарядовой плотности [2], чрезвычайно большое магнитосопротивление [3] и другие. Среди традиционных экспериментальных техник, которые используются для исследования материалов, рамановская спектроскопия играет важную роль, поскольку она способна обнаруживать малозаметные структурные изменения, происходящие из-за атомных перестроек. В данной работе проведено исследование дихалькогенидов TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 , $\text{Ti}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, HfS_2 , HfSe_2 , HfTe_2 методом рамановской спектроскопии.

Монокристаллические образцы были синтезированы методом газотранспортных реакций с носителем в виде I_2 при температуре $T=1073$ К. Полученные кристаллы имеют форму тонких пластинок с размерами 2.5×2.5 мм². Измерение рамановских спектров

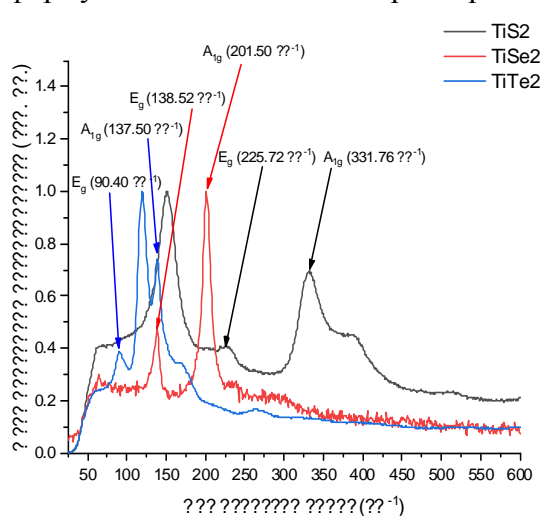


Рис. 1. Рамановские спектры TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 .

образцов осуществлялось на конфокальном рамановском спектрометре Confotec® Uno, оснащенным ПЗС-детектором с использованием лазера с длиной волны 532 нм.

На рисунке 1 представлены рамановские спектры объемных образцов TiS_2 , TiSe_2 , TiTe_2 . Для всех соединений наблюдаются две рамановские активные моды: внутриплоскостная мода E_g и внеплоскостная мода A_{1g} . На спектрах соединений TiS_2 и TiTe_2 наблюдаются дополнительные пики на частотах 151.77 см⁻¹ и 119.10 см⁻¹, которые могут быть связаны с избытком халькогена на поверхности образцов. Это показывает, что рамановская спектроскопия является полезным инструментом для исследования структуры дихалькогенидов переходных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-72-00067).

[1] Hsu Y. T. et al. Topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides //Nature communications. 2017. V. 8. №. 1. P. 14985.

[2] Valla T. et al. Quasiparticle Spectra, Charge-Density Waves, Superconductivity, and Electron-Phonon Coupling in 2H-NbSe_2 //Physical review letters. 2004. V. 92. №. 8. P. 086401.

[3] Ali M. N. et al. Large, non-saturating magnetoresistance in WTe_2 //Nature. 2014. V. 514. №. 7521. P. 205-208.

ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ЭНАНТИОТРОПНЫМ ПОЛИМОРФИЗМОМ В УСЛОВИЯХ СВЕРХБЫСТРОГО НАГРЕВА

Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Горбачук В.В., Зиганшин М.А.
КФУ, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008
e-mail: muhammet.gabdulhayev@mail.ru

Приготовление аморфных форм из расплава является одним из важных приемов приготовления биодоступных лекарственных форм, пленок, применимых в фотолитографии и органических светодиодах [1]. Этот способ имеет ограничения в тех случаях, когда образец при нагреве разлагается вблизи равновесной температуры плавления [2]. Для решения этой проблемы необходимо обеспечить достаточно быстрый нагрев, при котором образец не успеет разложиться при плавлении или произойдет понижение его температуры плавления. Последнее может иметь место, если вещество при нагреве испытывает полиморфный переход.

В настоящей работе изучена возможность значительного понижения температуры плавления веществ, испытывающих при нагреве эндотермический (энантиотропный) полиморфный переход, путем сверхбыстрого нагрева. Макроциклическое соединение – калликсарен **1** и лекарственное вещество с относительно малой молекулой – кофеин, рисунок 1, были выбраны в качестве объектов исследования. С применением обычной дифференциальной сканирующей калориметрии была изучена кинетика полиморфного перехода этих образцов и подобрана кинетическая модель, позволяющая спрогнозировать понижение температуры плавления веществ при сверхбыстром нагреве.

Результаты расчета были экспериментально подтверждены методом высокоскоростной сканирующей калориметрии. Существенное понижение температуры плавления наблюдалось для калликсарена (**1**). Для кофеина (**2**) понижение температуры плавления блокируется его сублимацией.

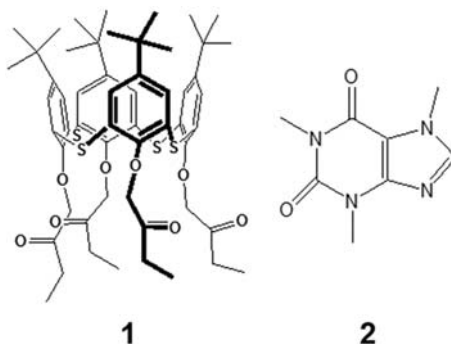


Рис. 1. Объекты исследования.

Работа выполнена за счет субсидий Министерства образования и науки РФ, выделенных Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (№FZSM-2023-0020).

[1] K.V. Gataullina et al., *Cryst. Growth Des.*, 2017, V. 17. P. 3512-3527.

[2] M.N. Gabdulkaev et al., *CrystEngComm.*, 2020. V. 22. P. 7002-7015.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ОКСИДОВ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ И $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, А ТАКЖЕ СРАВНЕНИЕ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Гуськов Р.Д., Попов М.П., Ковалев И. В., Немудрый А.П.
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
e-mail: rostislav.guskov@yandex.ru

Оксиды со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП) обладают особенностью существования как в широком диапазоне нестехиометрии и парциальных давлений кислорода, так и в широком диапазоне температур. Такие изменения стехиометрии сопровождаются значительным изменением их физико-химических свойств, в том числе кинетических параметров кислородного обмена. Большие отклонения от стехиометрии и соответствующие изменения в электронной структуре, в равной степени, как и изменения степеней окисления катионов приводят к тому, что термодинамический формализм идеальных растворов вряд ли может быть успешно применен к оксидам.

Перспективность этих материалов определяется широкими возможностями их использования в качестве мембранных материалов, датчиков кислорода, при каталитической конверсии метана в синтез-газ и электродов для твердооксидных топливных элементов [1]. Однако широкий диапазон стабильности, упрощающий применимость таких оксидов в различных условиях, также является фактором, усложняющим понимание механизмов реакций кислородного обмена в оксидах этого типа [2].

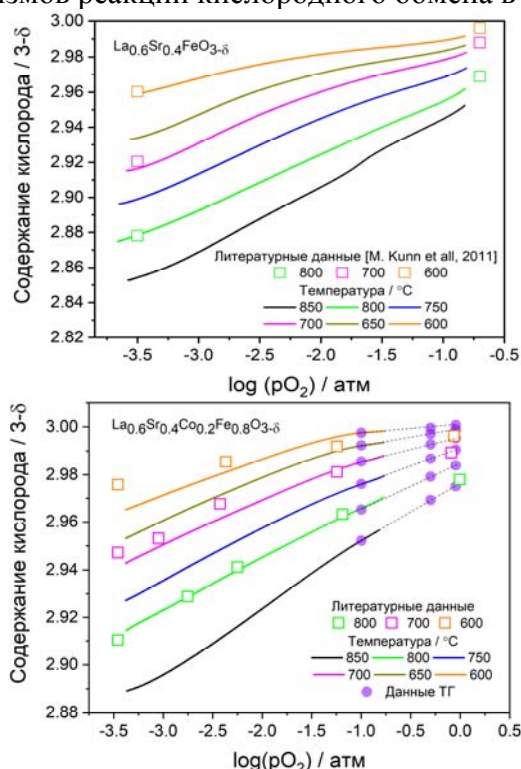


Рис. 1. Зависимости нестехиометрии оксидов от парциального давления кислорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-73-10200).

Таким образом, данная работа посвящена изучению термодинамических, кинетических и равновесных характеристик реакций кислородного обмена. Новые методы, такие как квазиравновесное выделение кислорода (КРВК) и релаксация парциального давления кислорода (РПДК), а также новая теоретическая модель, разработанная ранее, были использованы для изучения влияния нестехиометрии кислорода на его транспорт и получения термодинамических характеристик из зависимостей нестехиометрии от парциального давления кислорода. В качестве объектов исследования и сравнения их кинетических и термодинамических характеристик были выбраны феррит лантана стронция $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF) и феррит лантана стронция, допированный кобальтом $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF).

[1] Wang H. H., Tablet C. et al. // Catal. Commun. 2006. V.7. P. 907-912.

[2] Wang J., Yang T. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V.5. P. 8989-9002.

СТАТИЧЕСКАЯ ТЕНЗИМЕТРИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Дойников Д.А., Парфенюк Т.Н.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект,
дом 26, 198504

e-mail: d.a.doinikov@gmail.com

Статическая тензиметрия со стеклянным мембранным нуль-манометром с цифровой регистрацией результатов [1] позволяет следить за развитием как необратимых, так и обратимых процессов с участием газовой фазы. Также этому методу доступен широкий диапазон давлений (0–1500 мм рт. ст.) и температур (-198–300°C).

Появляется возможность работать в рамках даже одного образца как с физическими, так и химическими превращениями, используя при этом произвольный температурный режим, регистрируя изменения в реакционной камере как в течение секунд, так и месяцев, если возникает такая необходимость. Это практически гарантирует, что в наблюдении гетерогенных процессов не будет пропущен вид любого динамического отклика системы на прошедшее время или изменение температуры. Например, относительно медленная необратимая термическая диссоциация твердого $\text{IDiprGa}(\text{AsH}_2)_3$ сопровождается относительно быстрыми побочными процессами с малым изменением состава газовой фазы.

С другой стороны, возникают сложности в связи с разрастающимся массивом данных. Механический принцип действия нуль-манометра порождает специфический шум, а оценка термодинамических и кинетических параметров требует надежных статистических методов.

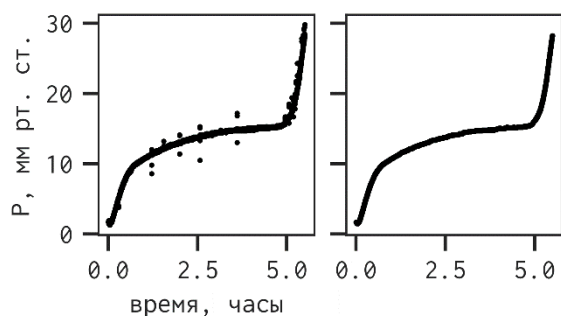


Рис. 1. Необратимое термическое разложение твердого образца. Шумные данные (слева) и подготовленные данные (справа).

В работе сопоставлены возможности оригинального метода и распространенных инструментальных методов получения аналогичных данных. Рекомендованы практики подготовки данных тензиметрического эксперимента, расчета надежных оценок термодинамических и кинетических параметров исследуемого вещества. Собран практический опыт по выбору и подготовке инструментального оборудования для тензиметрического метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-DFG (грант № 21-43-04404).

[1] Дойников Д.А., Казаков И.В., Краснова И.С., Тимошкин А.Ю. //ЖФХ. 2017. Т. 91, № 8. С. 1429-1434.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОТХОДОВ ДРОБЕМЕТНОЙ ЗАЧИСТКИ ЛИГАТУР Al-V
С ЦЕЛЬЮ СИНТЕЗА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: baklanov-mn@e1.ru

На АО «Уралредмет» образуется высокодисперсная пыль после фильтрации в воздушных фильтрах от установок «Wheelabrator» на стадии дробеметной зачистки поверхности выплавленных слитков от шлака. Данный материал не находит способа применения и утилизации на предприятии, поэтому хранится на складских площадях. Количество образующихся отходов достигает 500 – 1000 кг ежемесячно. Широкое применение дисперсных отходов на отечественных металлургических предприятиях сдерживается по следующим причинам: отсутствие комплексных технологий их переработки; дальнейшего вовлечения в производство из-за нежелания предприятий осваивать новые пределы [1].

Проведена аттестация пыли дробеметной (ПД). Для усреднения и уменьшения дисперсности частиц ПД осуществлен их размол в планетарной шаровой мельнице при различных скоростях вращения и продолжительности. Отработаны режимы спекания мелкодисперсного прессованного ПД с Al в атмосфере аргона. В результате получен композиционный материал, не содержащий в своей структуре оксидных фаз, первоначально присутствующих в отходах после дробеметной зачистки. Рентгенофазовый анализ полученного образца показал наличие в нем 49.9 % металлического алюминия, 31.9% Al_45V_7 , 14.3% Al_3V и 3.9% Fe_4Al_{13} . Наличие оксидных фаз не обнаружено, однако по данным EDX имеются одиночные, мелкие фрагменты структуры, в которых фиксируется кислород. Сплав равномерно упрочнен интерметаллидными фазами Al с V и Fe.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0.

[1] Никитин К.В.// Самара: Сам. ГТУ. 2016. 67 С.

**ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ (XES) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ВЫСОКОСПИНОВОГО И НИЗКОСПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
С СИЛЬНЫМ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ**

Кантур И.Э., Ярмошенко Ю.М., Долгих В.Е., Кузнецова Т.В.

Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия
e-mail: il.kantur@mail.ru

Рентгеновская эмиссионная спектроскопия (XES) - это метод исследования электронной структуры, основанный на измерении энергии фотонов, излучаемые элементом при захвате рентгеновского излучения. Она может быть применена для анализа многокомпонентных соединений с сильным спин-орбитальным взаимодействием.

Высокоспиновое и низкоспиновое состояние может определяться различными спин-чувствительными методами. Применение XES для исследования электронной структуры многокомпонентных соединений позволяет получить информацию о состоянии атомов, катионов и анионов в соединении. Это важно для понимания свойств материалов, таких как электрическая проводимость, магнитная активность.

Сильное спин-орбитальное взаимодействие может приводить к появлению нескольких состояний, являющихся смешанными спин-орбитальными состояниями, что делает сложным их отделение и анализ. XES позволяет изолировать и анализировать индивидуальные состояния, что делает исследование сложных многокомпонентных соединений более эффективным. Информация, полученная в процессе XES, может использоваться для определения структуры соединения и его свойств, для разработки новых материалов, для улучшения производительности существующих материалов. Таким образом, применение рентгеновской эмиссионной спектроскопии является важным и полезным инструментом в научном и промышленном исследовании.

В данной работе проводилось исследование высокоспиновое, низкоспиновое и смешанное состояние Fe и Mn в различных соединениях многокомпонентных оксидных соединениях (манганиты, гиксофериты, и т.п.)

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №23-72-00067).

[1] Bergmann U, Glatzel P. X-ray emission spectroscopy. Photosynth Res. 2009 Nov-Dec;102(2-3):255-66. doi: 10.1007/s11120-009-9483-6. PMID: 19705296.

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОГРУЖНОЙ МИНИ-КАЛОРИМЕТР: КОНСТРУКЦИЯ И МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Малышев В.М., Малышев А.В., Малкин Н.А.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, 119992
vladimirmalyshev931@gmail.com*

Низкотемпературные адиабатические калориметры классического типа представляют собой крупногабаритные и сложные вакуумные криостаты с размещенными внутри адиабатическими экранами и калориметрической ячейкой и требующее постоянно работающей системы вакуумирования [1–3].

Представляемая нами малогабаритный адиабатический калориметр БКТ-20 непосредственно погружается в транспортный сосуд Дюара с жидким азотом или гелием и не требует постоянной откачки. Одного заполнения сосуда Дюара достаточно для проведения измерений в течение двух-трех недель. Поддерживание высокого вакуума в течение измерений осуществляется внутренним крионасосом. Измеряемые образцы размещаются в быстросъемных контейнерах объемом 1 см³. Контейнеры заполняются и герметично закрываются в специальной малогабаритной камере. Размещаемые в криостате быстросъемные контейнеры предназначены для измерения теплоемкости различных типов образцов в диапазонах температур от 5 до 500 К.

Несмотря на небольшие габариты и объем контейнеров калориметр обеспечивает точность на уровне образцовых установок первого разряда [1–4].

Калориметр работает полностью автоматически под управлением компьютерно-измерительной системы АК-11. Выполняемые компьютером вместе с микропроцессорами измерительного блока вычисления используют математическую модель калориметрической ячейки и адиабатизирующих экранов, а также априорную информацию о свойствах образца. Эти алгоритмы учитывают конструкцию экранов, измеряемые статические и динамические градиенты на них, выравнивание температуры в контейнере и образце: все это позволяет существенно повысить точность измерений теплоемкости. Высокоточный измерительный блок с разрешением порядка 20 нВ значительно снижает требования к адиабатичности, что позволяет обеспечить точные калориметрические измерения в малогабаритном калориметре с одной ширмой. Реализованные в программном обеспечении и выполняемые в реальном времени методы нелинейной регрессии позволяют аппроксимировать нелинейные тренды при длительном выравнивании температуры в образце.

[1] Douglas T.B., Furukawa G.T., McCoskey R.E., Ball A.F. // J. Res. Natl. Bur. Stand. 53 (1954) 139-153.

[2] McCullough John P. and Messerly John F. // U. S. Bur. of Mines Bull. 596 (1961) 1-15.

[3] Лебедев Б.В., Литягов В.Я. // Сб.: Термодинамика органических соединений. Горький. 5 (1976) 89-105.

[4] White G.K., Collocott S.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 13 (1984) 1251-1257.

**РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ CaF₂
ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ**

¹Маслова С.А., ¹Корх Ю.В., ²Сарычев М.Н., ²Иванов В.Ю., ^{1,2}Кузнецова Т.В.

¹ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

²ФТИ УрФУ, ул. Мира, 21, Екатеринбург, 620002

e-mail: ms@imp.uran.ru

В лазерной оптике распространенным материалом для получения, обработки и хранения информации являются монокристаллы CaF₂ [1]. Для расширения оптического диапазона работы и оптимизации свойств кристаллов используются различные методы модификации кристаллической структуры. Для образования дефектов в ионных кристаллах можно использовать облучение ускоренными электронами или аддитивное окрашивание.

В данной работе образцы кристаллов CaF₂ были облучены ускоренными электронами на линейном ускорителе электронов с энергией до 10 МэВ (ФТИ УрФУ, г. Екатеринбург). Этот процесс вызывает появление дефектов в кристаллах.

Измерены спектры комбинационного рассеяния на рамановском спектрометре Confotec MR 200 образцов кристаллов CaF₂ до и после модификации ускоренными электронами.

В спектрах комбинационного рассеяния чистого CaF₂ наблюдается характерный пик на 320 см⁻¹. Для модифицированных кристаллов появляются дополнительные пики, характерные для дефектов, образующихся в ходе облучения ускоренными электронами.

В работе показано, что спектроскопия комбинационного рассеяния света может быть использована для визуализации и идентификации дефектов и коллоидных центров в кристаллах CaF₂, образованных в результате облучения высокоэнергетическими ускоренными электронами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-72-00067).

[1] Shcheulin A. S. et al. Photothermal transformation of color centers in CaF₂ crystals // Optics and Spectroscopy. – 2015. – Т. 118. – С. 542-546.

О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ, НАБЛЮДАЕМЫХ В ХОДЕ ДЕСТРУКЦИИ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ

Остроушко А.А., Гагарин И.Д., Пермякова А.Е.
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Устойчивость в биологических, каталитических средах, твердом состоянии, возможные механизмы деструкции нанокластерных полиоксометаллатов (ПОМ) важны для исследований и использования этих соединений. Для молибденовых ПОМ наблюдали колебательные фотохимические процессы, связанные с обратимым изменением степени окисления молибдена [1] VI/V, например, для гептамолибдата. При деструкции ПОМ $\{(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^V_{60}O_{372}(H_3CCOO)_{30}(H_2O)_{72}] \cdot (\sim 300H_2O) \cdot (\sim 10CH_3COONH_4)\}$ (Mo_{132}) также происходят колебания физико-химических свойств – измеренной оптической плотности [2], а разность потенциалов U облучаемый – “теневого” раствор достигает десятков мВ [3]. Деструкция связана с окислением Mo(V), но единого мнения о происхождении колебаний оптической плотности нет. Некоторые исследователи параллельно высказывают разные точки зрения: как на процессы, связанные с поляризационными явлениями, обусловленными возникновением разности потенциалов на границе раствора ПОМ с воздухом и его нижними слоями [2], и разной подвижностью ионов ПОМ и гидроксония, или как на обратимое разрушение связей Mo–O [4]. Следует отметить, что колебания оптической плотности носят локальный характер, т.к. спектрофотометры имеют узкий пучок света во избежание большого рассеяния, а перемешивание собственно в ходе измерений для снятия поляризации затруднительно [4]. Наличие поляризации/деполяризации подтверждено нами экспериментально. При размещении двух Pt электродов вблизи поверхности раствора Mo_{132} , контактирующей с воздухом, и на глубине 8 см, под воздействием в верхней части светодиодом (длина волны 400 нм) между электродами возникала разность потенциалов порядка –80-100 мВ. А в ходе облучения наблюдались периодические колебания величины U на 20 мВ.

Процессы пиролитического синтеза твердофазных материалов сопровождается генерирование зарядов в прекурсорах [5]. Термическое разложение Mo_{132} показало наличие разности потенциалов между землей и прекурсором около –120 В при деструкции в отсутствие внешнего поля и +120 В – под действием переменного электромагнитного поля, облегчающего эмиссию электронов и ионизированных ими молекулярных группировок. Это можно объяснить выделением при деструкции Mo_{132} амфифильных веществ: ацетамида и ацетонитрила [6], которые могут быть ионизированы разным знаком. Для $Mo_{72}Fe_{30}$ зарядов не наблюдали (основные продукты разложения CO_2 и H_2O).

Работа выполнена в рамках Госзадания по науке (проект 123031300049-8).

- [1] Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Сычева Н.С. //ЖНХ. 2005. Т. 50, №7. С. 1138.
- [2] Ostroushko A.A., Grzhegorzhevskii K.V., Medvedeva S.Yu. et al. //Nanosyst.: Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. №1. P. 81–112.
- [3] Остроушко А.А., Сенников М.Ю. //ЖФХ. 2009. Т. 83, №7. С. 127–131.
- [4] Терещенко К.А., Шиян Д.А., Гржегоржевский К.В. и др. //ЖСХ. 2022. Т. 63. № 12. С. 103434.
- [5] Остроушко А.А., Максимчук Т.Ю., Пермякова А.Е. и др. //ЖНХ. 2022. Т. 67, № 6. С. 727–738.
- [6] Остроушко А.А., Тонкушина М.О., Сафронов А.П. и др. // ЖНХ. 2009. Т. 54, № 2. С. 204-211.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ErNi_5 И ErNi_4Cu
МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОЙ ФОТОЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

¹Пономарева Е.А., ^{1,2}Гребенников В.И., ¹Кучин А.Г., ^{1,3}Кузнецова Т.В.

¹ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

²УрГУПС, ул. Колмогорова, 66, Екатеринбург, 620034

³УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

e-mail: ponomareva@imp.uran.ru

Редкоземельные интерметаллиды RNi_5 (R – редкоземельный элемент) активно исследуются благодаря своим магнитным свойствам и особенностям электронной структуры. Уникальные характеристики позволяют рассматривать их в качестве перспективных функциональных материалов, магнитокалорических приложений и материалов для хранения атомарного водорода [1-3]. При замещении Ni атомами d- или p- металлов наблюдается изменение физических свойств соединений. Соединения ErNi_5 и ErNi_4Cu имеют гексагональную кристаллическую структуру типа CaCu_5 (пространственная группа $R\bar{6}/mmm$). Наличие магнитных редкоземельных ионов приводит к появлению магнитных моментов в подрешетке никеля, при этом в зависимости от R меняются как магнитные свойства, так и электронная структура соединения. Появление второго переходного металла, такого как медь, в составе интерметаллида, приводит к уменьшению температуры Кюри, при этом кристаллическая структура не меняется.

Целью данной работы является исследование d- и f- состояний элементов, а также их влияние на формирование электронной структуры редкоземельных интерметаллидов ErNi_5 и ErNi_4Cu . Используемый метод резонансной рентгеновской фотоэмиссионной спектроскопии позволяет выделить вклады различных компонентов в валентную зону (ВЗ), в частности исследовать локализацию 4f-электронов эрбия в валентной зоне. Установлены основные закономерности формирования электронной структуры при частичном замещении медью атомов никеля. Исследована зависимость формы спектров ВЗ от изменения энергии фотонов вблизи краев поглощения внутренних уровней Er, Ni, Cu в соединениях. Исследованы процессы прямого и двухступенчатого формирования фотоэлектронов, упругого и неупругого каналов распада этих состояний с испусканием высокоэнергетических электронов за счет внутриаомного кулоновского взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №23-72-00067).

[1] Kayzel F., Magnetic and Thermodynamic Properties of RNi_5 Compounds, Thesis, Amsterdam, 1997.

[2] Burzo E., Chiuzaibaian S.G., Chioncel L., Neumann M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 5897.

[3] Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 1121.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВ Al И Al-2.3%V

Попов Н.А., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г., Бакланов М.Н.
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
e-mail: n168@mail.ru

В рамках исследования и разработки алюминий-ванадиевых порошков для лазерной печати с помощью метода одноволновой эллипсометрии оценивается термическая устойчивость на воздухе поверхности порошков Al-2.3%V и стандартного порошка Al при температурах 25-650°C. Измерение значений Δ и Ψ с поверхности прессованных таблеток проводили после 20-ти минутной выдержки при каждом значении температур с интервалом в 30°C. Оптические данные (n , k) металлической и оксидной составляющих порошков на длине волны 0.6328 мкм измерялись иммерсионным методом, с использованием массивных сплавов, полученных путем переплава указанных порошков.

Зависимости толщин оксидных пленок на таблетках от температуры (рис. 1) показывают, что на обоих порошках ниже 350°C не наблюдается какого-либо изменения толщины оксида. Для порошка Al-2.3%V в интервале 350-500°C происходит слабый, равномерный прирост толщины оксидной пленки. Прирост пленки на таблетке алюминия, в свою очередь, начинается лишь при температуре около 500°C и имеет высокую интенсивность в интервале 530-590°C, что может быть связано с переходом пленки из аморфного оксида алюминия в γ -Al₂O₃ [1, 2]. На кристаллизацию пленки указывают также дан-

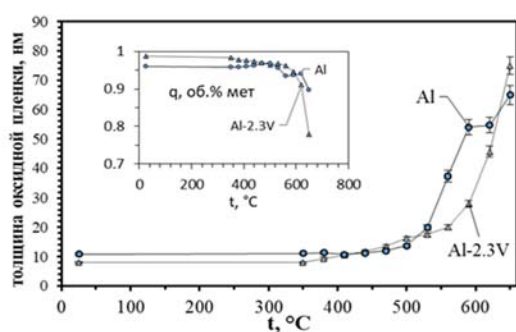


Рис. 1. Зависимость толщины оксидной пленки и объемной доли металла на прессованных порошках Al и Al-2.3%V от температуры окисления на воздухе на поверхности порошков.

предположение также подтверждается кривыми ТГ/ДСК.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20013, <https://rscf.ru/project/22-23-20013>.

[1] Hunter M.S. // Journal of the Electrochemical Society. 1956. V.103. P. 482–485.

[2] Шевченко В.Г., Булатов М.А., Кононенко В.И. [и др.]. // Порошковая металлургия. 1988. №. 2. С. 1-5.

ГЕРМАНИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ С ГИДРОКСИДНЫМ ПРОТОННЫМ ПРОВОДНИКОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

¹Байков Ю.М., ²Егоров В.М., ²Никулин Е.И.

¹Независимый исследователь, Санкт-Петербург, Россия

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: Baikov.solid@gmail.com

Твердые протонные проводники на основе кристаллогидратов щелочных металлов изучаются в Иоффе Институте с 1990 г. Внимание было направлено на твердые композиции $\text{KOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0,5 < n < 2$). Температуры плавления: 100°C ($n = 0,5$), 146°C ($n = 1$), 42°C ($n = 2$). Характерные точки фазовой диаграммы $\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$ интересны в первую очередь для фундаментальных исследований, а промежуточные, требуют изучения с прикладной точки зрения из-за образования композита при низких температурах, с ионной проводимостью более 1 S/cm [1, 2]. Для использования этих соединений в электрохимических устройствах применяется традиционный электродный материал графит любого типа, но необходимо найти электродные материалы, совместимые с твердыми гидроксидами.

В этом кратком сообщении рассматривается новое направление поиска, новизна которого определяется неизвестным ранее сочетанием известных материалов в мембранно-электродной сборке. Это твердый электролит на основе моногидрата гидроксида калия и полупроводниковый электродный материал (германий).

Поскольку углерод и олово входят в IV группу периодической таблицы, мы приступаем к изучению классических полупроводников Si [1, 2]. Предварительные данные показали, что электрохимическая активность в значительной степени зависит, как обычно, от типа носителя заряда и общей проводимости.

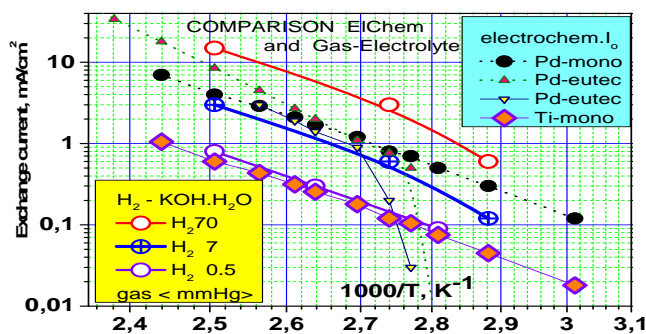


Рис. 1. Результаты исследования ОБМЕННОГО ТОКА, измеренного *ELChem*, т.е. электрохимическим способом и с использованием газ-электролита.

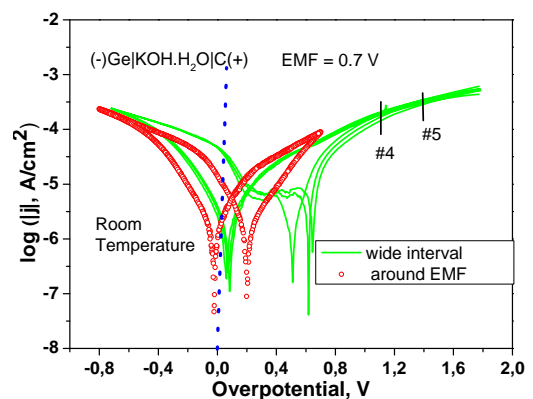


Рис. 2. Представление ВАХ в координатах логарифма $(|j|)-\eta$ (логарифм модуля тока от перенапряжения на ячейке) в (1) 0–24 В и (2)

[1] Baikov Y.M. // Solid State Ion., 2012, v. 208, pp .17-24.

[2] Baikov Y.M. // Russ. J. Electrochem., 2012, v.48, 4.

РАСТВОРИМОСТЬ ДВОЙНОГО СУЛЬФАТА СКАНДИЯ – ЦЕЗИЯ $CsSc(SO_4)_2$ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

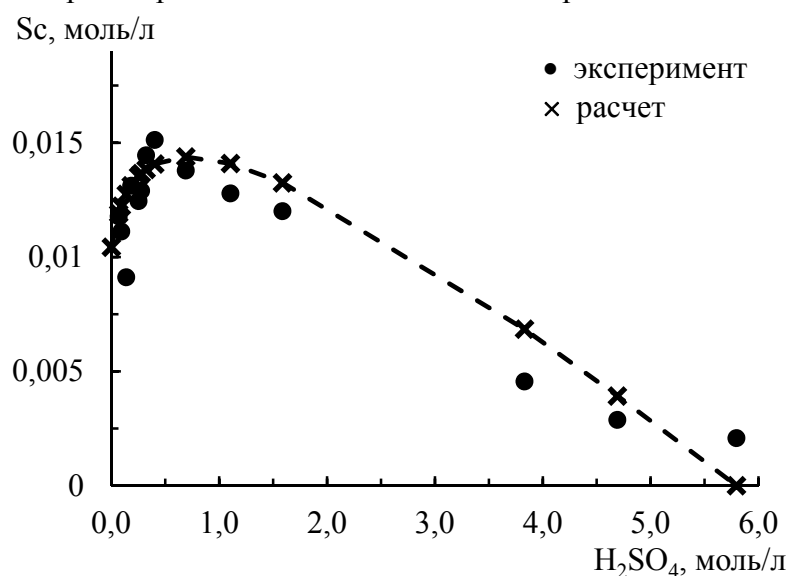
Пасечник Л.А.

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

e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Сернокислые растворы наиболее востребованы в технологии переработки редкоземельного сырья, в том числе скандия [1]. Селективное извлечение скандия в присутствии макроколичеств примесей других наиболее распространенных металлов ранее было предложено кристаллизацией скандосульфата аммония $NH_4Sc(SO_4)_2$ [2]. Различие в растворимости сульфатов скандия и иттрия $K_3Sc(SO_4)_3$ было использовано для селективного осаждения скандия с выходом 98% [3]. Подобные двойные сульфаты скандия и аммония или щелочных металлов следует рассматривать как координационные соединения. Известно, что при смешивании растворов индивидуальных сульфатов в случаях NH_4^+ , K^+ , Rb^+ или Cs^+ кристаллизуются безводные соединения, а для Na^+ или Li^+ – разные по составу и структуре кристаллогидраты.

В настоящей работе предложены условия кристаллизации сульфоскандиатов цезия при варьировании концентраций серной кислоты и ионов цезия в растворах. Установлено образование двух составов $CsSc(SO_4)_2$ и $Cs_3Sc(SO_4)_3$, для которых методом изотермического насыщения определены значения растворимостей в воде. Сульфоскандаты цезия обладают существенными различиями в морфологии в соответствии с их кристаллическими структурами. Для первого состава прослежено изменение растворимости в водных растворах в зависимости от концентрации кислоты. Показано, что небольшо-



е количество кислоты не более 0,5 моль/л H_2SO_4 повышает растворимость $CsSc(SO_4)_2$. Дальнейшее повышение кислотности вплоть до 6 моль/л H_2SO_4 существенно снижается. Экспериментальные результаты были описаны с использованием методов оценки растворимости, учитывающих влияние комплексообразования и присутствия одноименных ионов в растворах.

Рис. 1. Растворимость $CsSc(SO_4)_2$ в растворах H_2SO_4 .

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН.

[1] Локшин Э.П., Тареева О.А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке Хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты, КНЦ РАН. 2015. 268 с.

[2] Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Chufarov A. Yu. et al. // Hydrometallurgy. 2021. V. 202, Art. 105597.

[3] Волков В.П., Гуцин А.П., Соловьев Б.А. и др. Патент РФ 2079431 С1. 1997.

СОДЕРЖАНИЕ

	ТЕЗИСЫ ПЛЕНАРНЫХ ДОКЛАДОВ	5
П-01	Бисенгалиева М.Р., Гоголь Д.Б., Козловский А.Л., Беспятов М.А., Таймасова Ш.Т., Садырбеков Д.Т. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ТИТАНАТОВ РЗЭ $Ln_2Ti_2O_7$ В РЯДУ $Ln = Tb-Lu$	7
П-02	Verevkin S.P. THERMOCHEMISTRY OF ADVANCED MATERIAL: LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS, IONIC LIQUIDS, AND DEEP EUTECTIC SOLVENTS	8
П-03	Гавричев К.С. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ	9
П-04	Гусаров В.В. РОЛЬ НЕАВТОНОМНЫХ ФАЗ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ И СВОЙСТВАХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	10
П-05	Жижин К.Ю., Турышев Е.С., Копытин А.В., Кузнецов Н.Т. ПРИМЕНЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК	11
П-06	Зверева И.А., Родионов И.А., Силукоков О.И., Курносенко С.А. НОВЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА	12
П-07	Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Ткачук А.И., Сологубов С.С. ТЕРМОДИНАМИКА БИСТАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ	13
П-08	Мацкевич Н.И., Шлегель В.Н., Станкус С.В. РОСТ И ТЕРМОДИНАМИКА МОНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ	14
П-09	Столярова В.Л. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ: ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ	15
П-10	Устинов Е.А., Горбунов В.А., Акименко С.С. ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ К ТЕРМОДИНАМИКЕ КРИСТАЛЛОВ: ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ХИМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА	16
П-11	Щёкин А.К. ТЕРМОДИНАМИКА МАЛЫХ ГАЗОВЫХ ПУЗЫРЬКОВ И КАПЕЛЕК С ТВЁРДЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ	17
П-12	Ярославцев А.Б. МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	18
П-13	Сухов Б.Г., Трофимов Б.А., Regdel D. ГИБРИДНЫЕ НЕОРГАНО-ОРГАНИЧЕСКИЕ НАНОБИОКОМПОЗИТЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПЛАТФОРМЫ ДЛЯ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ТЕХНОЛОГИЙ	181

П-14	Остроушко А.А., Русских О.В., Пермьякова А.Е., Кудюков Е.В., Жуланова Т.Ю., Тонкушина М.О., Гагарин И.Д. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ С ГЕНЕРИРОВАНИЕМ ЗАРЯДОВ: ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ, ВОЗДЕЙСТВИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ	294
	СЕКЦИЯ I. Термодинамические исследования перспективных соединений и гетерогенных систем	19
I-У-01	Бажин Н.М. ЭНЕРГИЯ ГИББСА – ЭТО ЭНЕРГИЯ ИЛИ НЕТ?	21
I-У-02	Беспятов М.А., Шевелев Д.С., Гельфонд Н.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ХРОМА	22
I-У-03	Брежнев Н.Ю., Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Косяков А.В., Завалюев В.Ю. СТРУКТУРЫ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Ga – S И T-x-ДИАГРАММА ДАННОЙ СИСТЕМЫ	23
I-У-04	Бузанов Г.А., Нипан Г.Д. СУБСОЛИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Li-Eu-Mn-O	24
I-У-05	Волков Н.А., Щёкин А.К., Половинкин М.С. ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ С ПРЯМЫМИ И ОБРАТНЫМИ МИЦЕЛЛАМИ ПРИ ПОМОЩИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	25
I-У-06	Володина Н.Ю., Самаров А.А., Приходько И.В., Голикова А.Д. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ СИСТЕМЫ СПИРТ-СЛОЖНЫЙ ЭФИР	26
I-У-07	Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Шилов А.Л., Арлашкин И.Е., Перевислов С.Н., Столярова В.Л. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ ОКСИКАРБИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ	27
I-У-08	Востриков С.В., Мартыненко Е.А., Коннова М.Е., Верёвкин С.П. ВЫБОР ОРГАНИЧЕСКОГО НОСИТЕЛЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО (СТРУКТУРА-СВОЙСТВО) АНАЛИЗА	28
I-У-09	Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Горбачук В.В. ТЕРМОДИНАМИКА ПЛАВЛЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМОРФОВ И МАЛОСТАБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ	29
I-У-10	Гайнутдинов И.И., Уваров Н.Ф., МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ И ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ В НАНОКОМПОЗИТЕ $[N(C_nH_{2n+1})_4]VF_4 / (110)Al_2O_3$	30
I-У-11	Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А., Горбачук В.В. СТРУКТУРНЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ВОДЫ НА РЕЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ	31
I-У-12	Демин В.Н., В.О. Борисов В.О, Г.Н. Грачев, Смирнов А.Л. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ СОСТАВА ТВЕРДОГО ПОКРЫТИЯ SiCN ПРИ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ В СКОРОСТНОМ ПОТОКЕ СМЕСИ АРГОНА И ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА	32

I-У-13	Еникеева М.О. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ LaPO ₄ -YPO ₄ -H ₂ O	33
I-У-14	Жерикова К.В. ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ	34
I-У-15	Завражнов А.Ю., Некрылов Н.И., Березин С.С., Журавлев И.А. ИЛИЗИРОВАННЫЕ ПРИМЕСЯМИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА	35
I-У-16	Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., Иванова И.В., Красненко Т.И. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРА Zn ₂ SiO ₄ :Mn И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ZnO-SiO ₂ -Mn ₂ O ₃ И ZnO-SiO ₂ - «MnO»	36
I-У-17	Зеленина Л.Н., Чусова Т.П. Родионова Т.В., Манаков А.Ю. ТРИ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В ГИДРАТАХ АЛЬФАЦИКЛОДЕКСТРИНА	37
I-У-18	Кадцын Е.Д., Ведькал А.В., Ничипоренко В.А., Медведев Н.Н. СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ С ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	38
I-У-19	Каменева М. Ю., Козеева Л. П., Комаров В. Ю., Лавров А. Н., Рудина Н.А., Подберезская Н.В., Федоров В.Е., Шмаков А.Н., Шубин Ю.В. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ КОБАЛЬТАТОВ R ₂ BaCo ₄ O _{7+x}	39
I-У-20	Королева О.Н., Бычинский В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ И РАСПЛАВОВ	40
I-У-21	Красилин А.А. ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В МНОГОСТЕННОМ ГИДРОСИЛИКАТНОМ НАНОСВИТКЕ	41
I-У-22	Леонидов И.А., Константинова Е.И., Литвинов В.А., Рыжков М.А., Коряков А.Д. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ	42
I-У-23	Меренцов А.И., Постников М.С., Волегов А.С., Титов А.Н. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА CuCr _{1-x} Zr _x Se ₂	43
I-У-24	Мисиков Г.Х., Самаров А.А., Тойкка М.А., Тойкка А.М. ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА – ПРОПИЛОВЫЙ СПИРТ – ПРОПИЛАЦЕТАТ – ВОДА ПРИ 313.15 К	44
I-У-25	Мусихин А.Е., Миллер Е.Ф. ТЕПЛОЕМКОСТЬ Na ₂ W ₂ O ₇ В ИНТЕРВАЛЕ 1,9–200 К	45
I-У-26	Нагриманов Р.Н., Бузюров А.В., Саматов А.А., Соломонов Б.Н. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И РАСЧЕТНЫЕ СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	46

I-У-27	Нестеров А.В., Успенская И.А. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ H ₂ O – NaCl – KCl – AlCl ₃	47
I-У-28	Орбант Р.А., Уткин А.В., Голосов М.А., Банных Д.А, Бакланова Н.И. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ C/ZrB ₂ -SiC КОМПОЗИТОВ	48
I-У-29	Павлов С.В. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОРЯДКА: ПОСТРОЕНИЕ И КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ОСОБЕННОСТЕЙ	49
I-У-30	Полгарак П.А., Артемкина С.Б., Комаров В.Ю., Федоров В.Е. ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОХАЛЬКОГАЛОГЕНИДЫ МЕТАЛЛОВ 4-5 ГРУПП: ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСТОЙЧИВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	50
I-У-31	Поляков Е.В., Максимова М.А., Кузнецова Ю.В., Булдакова Л.Ю., Волков И.В. КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЁВ Zn(OH) ₂ - ZnO НА ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА СТЕКЛО - РАСТВОР АММИАКА - Zn(II)	51
I-У-32	Постников М.С., Суслов Е.А., Кузнецова А.Ю., Шкварин А.С. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Cu _x Cr _{1-y} Zr _y Se ₂ МЕТОДОМ ЭДС	52
I-У-33	Рихтер Э.А., Макаренко А.М., Сысоев С.В., Шаяпов В.Р., Викулова Е.С. ЛЕТУЧИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МАГНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЁНОК MgF ₂	53
I-У-34	Руднева Ю.В., Бауман Ю.В., Шубин Ю.В., Мишаков И.В., Плюснин П.Е. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ Ni-Mo, Ni-W И Ni-Mo-W В ПРОЦЕССЕ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,2- ДИХЛОРЕТАНА	54
I-У-35	Samarov A.A., Verevkin S.P. USING THE QUANTUM CHEMICAL APPROACH IN THE GROUP CONTRIBUTION METHOD TO PREDICT THE ENTHALPIE OF FORMATION OF C-H-O COMPOUNDS AT 298.15 K	55
I-У-36	Сартакова А.В., Сысоев С.В, Макаренко А.М., Жерикова К.В., Куратьева Н.В. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ СКАНДИЯ(III) С ФТОРИРОВАННЫМИ β-ДИКЕТОНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ	56
I-У-37	Смирнова Н.Н., Маркин А.В., Шифрина З.Б. КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МАКРОМОЛЕКУЛ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ В ИНТЕРВАЛЕ 5–600 К	57
I-У-38	Смирнов А.А., Голикова А.Д., Тойкка М.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С ГЛУБОКИМИ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ	58
I-У-39	Стрелова С.В., Грекова А.Д., Соловьева М.В., Токарев М.М. ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИИ АДСОРБЕРА-ТЕПЛООБМЕННИКА ДЛЯ АДСОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОТЫ	59

I-У-40	Титов А.Н., Шкварин А.С., Шкварина Е.Г. Меренцов А.И., Титов А.А., Постников М.С. КОНКУРЕНЦИЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ОКТАЭДРИЧЕСКИ И ТЕТРАЭДРИЧЕСКИ КООРДИНИРОВАННЫХ ХАЛЬКОГЕНОМ ПОЗИЦИЙ В ИНТЕРКАЛАТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ С 1Т-СТРУКТУРОЙ	60
I-У-41	Улихин А.С., Измоденова А.В., Рабаданов К.Ш, Гафуров М.М., Уваров Н.Ф. ТЕРМИЧЕСКИЕ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРБОРАТА Н-МЕТИЛ-Н-БУТИЛ-ПИПЕРИДИНИЯ, ДОПИРОВАННОГО ЛИТИЕВОЙ СОЛЮ	61
I-У-42	Хайрулин А.Р., Станкус С.В. КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Na-Pb	62
I-У-43	Храмцова Д.М., Кузнецов А.Б., Рядун А.А., Григорьева В.Д., Кох К.А, Кох А.Е. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ CaMoO ₄ -CaWO ₄	63
I-У-44	Чебанова Г.Е., Романенко А.И., Катаманин И.Н., Hongxiang Wang, Hongchao Wang ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ SnSe	64
I-У-45	Чернышев А.П. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРУ СУПЕРИОННОГО ПЕРЕХОДА НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИОКСИДОВ АКТИНИДОВ	65
I-У-46	Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Мусихин А.Е., Кузин Т.М., Пищур Д.П., Гельфонд Н.В. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ЛАНТАНА ВО ВСЕЙ ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ	66
I-У-47	Иванов А.А., Шестопалов М.А. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ХАОТРОПНОГО ЭФФЕКТА НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ $[\{Re_6Q_8\}(CN)_6\]^{3-/4-}$	67
I-У-48	Шкварин А.С., Меренцов А.И., Постников М.С., Титов А.Н. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Cu _{0.5} ZrSe ₂	68
I-У-49	Шкварина Е.Г., Шкварин А.С., Онищенко А.О., Постников М.С., Титов А.Н. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ CuCrSe ₂	69
I-У-50	Штенберг М.В., Королева О.Н., Бычинский В.А. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА С УЧЕТОМ ВЕСОВЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ	70
I-С-01	Андрианов Р.А., Мухаметзянов Т.А. ОЦЕНКА ЛИНЕЙНОЙ СКОРОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАРОДЫШЕЙ ПОЛИ-L-МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ	71
I-С-02	Безверхий П.П., Мацкевич Н.И. КОМБИНИРОВАННОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА НА ОСНОВЕ РЕГУЛЯРНОГО УРАВНЕНИЯ БЕНДЕРА С МАСШТАБНОЙ ЧАСТЬЮ ЯВНОГО ВИДА ДО 30 МПА	72
I-С-03	Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Кузин Т.М., Гельфонд Н.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА La(C ₁₀ H ₁₀ F ₇ O ₂) ₃	73

I-C-04	Брежнев Н.Ю., Завражнов А.Ю., Наумов А.В., Косяков А.В., Завалюев В.Ю. УТОЧНЕНИЕ T - x -ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ In-Se, А ТАКЖЕ СТРУКТУРА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ ДАННОЙ СИСТЕМЫ	74
I-C-05	Половинкин М.С., Волков Н.А., Щёкин А.К. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИДЯЧИХ КАПЕЛЬ НА ГИДРОФИЛЬНЫХ И ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ	75
I-C-06	Ворожцов В.А., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. РАСЧЁТ СЕЧЕНИЙ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Zr-C-O С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗЫ ДАННЫХ NUCLEA	76
I-C-07	Галиев Р.Р. СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ V-O-Se-I	77
I-C-08	Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю. ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ДЕФЕКТОВ В СЛОЕВЫХ КОБАЛЬТИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ	78
I-C-09	Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю., Кожевников В.Л. ДЕФЕКТЫ И ТЕРМОДИНАМИКА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА	79
I-C-10	Дутова О.С., Мешалкин А.Б. ПРОСТОЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТИ, ГАЗА И ФЛЮИДА ДЛЯ КИСЛОРОДА	80
I-C-11	Дьячков Е.Г., Титов А.А., Шкварин А.С., Титов А.Н. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА БИ-ИНТЕРКАЛАТНОГО СОЕДИНЕНИЯ $Fe_xNi_yTiSe_2$	81
I-C-12	Евсеев Г.С., Кочелаков Д.В., Макаренко А.М., Пищур Д.П., Крючкова Н.А., Викулова Е.С. СВОЙСТВА ЛЕТУЧИХ ФТОРИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И DFT-ИССЛЕДОВАНИЕ	82
I-C-13	Жежера М.Е., Кочелаков Д.В., Сухих А.С., Курыкин М.А., Пищур Д.П., Сысоев С.В., Викулова Е.С. ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ИМИНО-ГРУППЫ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ β -ИМИНОКЕТОНАТОВ МЕДИ	83
I-C-14	Жерикова К.В., Викулова Е.С., Морозова Н.Б. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ $M(\text{cod})(\text{hfac})$ – ПРЕКУРСОРОВ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ	84
I-C-15	Зеленина Л.Н., Чусова Т.П. Коробейников Н.А., Усольцев А.Н. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИБРОМИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТЕЛЛУРА	85
I-C-16	Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Гонгола М.И., Попов М.П., Немудрый А.П. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ МЕТОДОМ КВАЗИРАВНОВЕСНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА	86
I-C-17	Коннова М.Е., Востриков С.В., Вережкин С.П. ИЗУЧЕНИЕ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ- ДЕГИДРИРОВАНИЯ СИСТЕМ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ НОСИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА	87

I-C-18	Кузин Т.М., Беспятов М.А., Гельфонд Н.В., Корольков И.В. АНОМАЛИЯ В ПОВЕДЕНИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ БИС-ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПАЛЛАДИЯ	88
I-C-19	Коржнева К.Е., Лобанов С.И., Громилов С.А., Сухих А.С., Исаенко Л.И., Курусь А.Ф. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОВ $Li_{0.55}Ag_{0.45}InSe_2$ И $Li_{0.37}Ag_{0.63}InSe_2$	89
I-C-20	Лодочникова О.А., Файзуллин Р.Р., Герасимова Д.П., Захарычев Д.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕРЕОХИМИЧЕСКИ СЛОЖНЫХ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ	90
I-C-21	Макаренко А.М., Жерикова К.В., Сысоев С.В., Сартакова А.В., Пищур Д.П. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИС- β -ДИКЕТОНАТОВ СКАНДИЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ	91
I-C-22	Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Середа В.В., Цветков Д.С., Зуев А.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ГИДРАТАЦИИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ	92
I-C-23	Мамылов С.Г., Ломовский И.О., Ломовский О.И. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МАРШРУТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕРОТОНИНА С АДПИПИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И КВЕРЦЕТИНОМ	93
I-C-24	Маркин А.В., Сологубов С.С., Горюнова П.Е., Смирнова Н.Н., Шифрина З.Б. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОСИЛАНОВЫХ ДЕНДРИМЕРОВ ПЕРВОЙ И ВТОРОЙ ГЕНЕРАЦИИ С КОНЦЕВЫМИ АЛЛИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ	94
I-C-25	Меренцова К.А., Носов А.П., Артемьев М.С., Десятников И.А., Изюров В.В., Дубинин С.С. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЁНОК ГЕМАТИТА	95
I-C-26	Мисиков Г.Х., Володина Н.Ю., Самаров А.А., Тойкка М.А., Тойкка А.М. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ В СИСТЕМЕ УКСУСНАЯ КИСЛОТА–БУТАНОЛ–БУТИЛАЦЕТАТ–ВОДА	96
I-C-27	Мусихин А.Е., Миллер Е.Ф. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ $Na_2W_2O_7$ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ	97
I-C-28	Назарова А.А., Зеленина Л.Н., Викулова Е.С., Крутских С.С., Пищур Д.П., Гельфонд Н.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ	98
I-C-29	Онищенко А.О., Постников М.С., Титов А.Н. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $CuCrSe_2$ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ МЕДИ	99
I-C-30	Петухова Д.Е., Сартакова А.В., Афонин М.Ю., Сысоев С.В., Викулова Е.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИС-МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ СКАНДИЯ	100
I-C-31	Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г., Попов Н.А. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКА СПЛАВА $Al-2.3\%V$, КАК СЫРЬЯ ДЛЯ 3Д-ПЕЧАТИ	101

I-C-32	Постников М.С., Суслов Е.А., Титов А.Н., Сумников С.В., Самойлова Н.Ю., Бобриков И.А. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ В СИСТЕМАХ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $\text{Na}_x\text{Co}_x\text{TiSe}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.33$)	102
I-C-33	Саломатина Е.В., Шелудько П.Н., Смирнова Л.А. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОЛИТИТАНОКСИДА В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ	103
I-C-34	Симонова Е.А., Кузнецов А.Б., Хан Э.В., Кох К.А., Горевачева А.А., Кононова Н.Г., Кох А.Е. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ BaV_2O_4 - BaMoO_4 - BaF_2	104
I-C-35	Смирнова Н.Н., Сологубов С.С., Сармини Ю.А., Маркин А.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТАМЕТАЗОНА ДИПРОПИОНАТА	105
I-C-36	Ворожцов В.А., Столяров В.А., Павелина М.Е., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Федорова А.В., Селютин А.В., Столярова В.Л. ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНАТНЫХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ	106
I-C-37	Чернышев А.П. РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ И УПРАВЛЕНИЕ ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ НАНООКСИДОВ АКТИНИДОВ И ИХ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ: НАНОТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ	107
I-C-38	Черняйкин И.С., Беспятов М.А., Стабников П.А., Гельфонд Н.В. ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПИВАЛОИЛТРИФТОРАЦЕТОНАТА МЕДИ $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_3\text{O}_2)_2$	108
I-C-39	Шестаков В.А., Косинова М.Л. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА CVD В СИСТЕМЕ Ni-Si-C-H	109
I-3-01	Абулхаев М.У., Кертман А.В., Андреев О.В. ФАЗОВАЯ ДИАГРАМА СИСТЕМЫ GdF_3 - Gd_2S_3 , СВОЙСТВА GdSF	110
I-3-02	Асадов М.М., Гусейнова С.С., Маммадова С.О., Мустафаева С.Н., Лукичев В.Ф. DFT РАСЧЕТ АДСОРБЦИИ ЛИТИЯ В $4\text{H} - \text{SiC}$, ЭЛЕКТРОННЫХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Si-C-Li	111
I-3-03	Асадов С.М., Мустафаева С.Н., Гусейнова С.С., Лукичев В.Ф. РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ, ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УЬ-ЛЕГИРОВАННОГО МОНОКРИСТАЛЛА TlInS_2	112
I-3-04	Разумкова И.А., Денисенко Ю.Г., Басова С.А. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ СУЛЬФАТОВ ЛАНТАНА	113
I-3-05	Ведмидь Л.Б., Федорова О.М. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАНГАНИТОВ ПРИ ПЕРЕМЕННОМ ДАВЛЕНИИ КИСЛОРОДА	114
I-3-06	Голикова А.Д., Шашерина А.Ю., Ануфриков Ю.А., Тойкка А.М. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ СМЕШЕНИЯ И РЕАКЦИИ В СИСТЕМЕ С СИНТЕЗОМ БУТИЛАЦЕТАТА ПРИ 313.15 К	115

I-3-07	Гостева А.Н., Калинин А.М., Виноградов В.Ю., Лодыгина К.А., Меняйленко Д.Д. МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ [Co(NH ₃) ₆][Fe(CN) ₆]	116
I-3-08	Гостева А.Н., Коссой А.А., Цветов Н.С., Семушина Ю.П. ДИНАМИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ [Cr(en) ₃][Co(C ₂ O ₄) ₃]·3H ₂ O	117
I-3-09	Amerkhanova Sh.K., Issabekova S.U., Shlyapov R.M. THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF THE PROCESSES OF COMPLEX FORMATION OF NEODYMIUM AND EUROPIUM WITH CARBOXY ACIDS	118
I-3-10	Крылосов А.В., Ребрин О.И. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ С ЛЁГКИМИ ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ	119
I-3-11	Сморчков К.Г., Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Алиханян А.С. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА	120
I-3-12	Таланов В.М., Таланов М.В., Авакян Л. А., Широков В. Б. МУЛЬТИПОРЯДОК, ТЕРМОДИНАМИКА И КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ ФАЗЫ MgTi ₂ O ₄	121
I-3-13	Юркштович Я.Н., Блохин А.В., Вербило К.М., Зураев А.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ТРИАЗОЛОВ В КОНДЕНСИРОВАННОМ АГРЕГАТНОМ СОСТОЯНИИ	122
I-3-14	Юркштович Я.Н., Блохин А.В., Шиман Д.И., Войтехович С.В. ТЕПЛОЕМКОСТИ 1,3-БИС(1 <i>H</i> -ТЕТРАЗОЛ-5-ИЛ)ПРОПАНА И ЕГО ДИМЕТИЛ-ПРОИЗВОДНОГО В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР (0 - <i>T</i> _{fus}) К	123
I-3-15	Юрьев И.О., Камаев Д.Н., Полконинов А.А., Григорченко В.М., Яровенко А.А., Андреев О.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОНЕНТОВ ТУГОПЛАВКОЙ СИСТЕМЫ Sm ₂ S _{3-x} -SmS-Sm ₂ O ₂ S	124
I-3-16	Ягофаров М.И., Соломонов Б.Н. НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ	125
I-3-17	Ягофаров М.И., Соломонов Б.Н. КОМПЕНСАЦИОННОЕ СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ ГИББСА И ЭНТАЛЬПИЯМИ СОЛЬВАТАЦИИ И ИСПАРЕНИЯ В СИСТЕМАХ С РАЗЛИЧНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ К ВОДОРОДНОМУ СВЯЗЫВАНИЮ	126
	СЕКЦИЯ II.	127
	Функциональные материалы: синтез и новые области применения	
II-Y-01	Акулов Д.А., Калинин М.О., Абашев Р.М., Сюрдо А.И., Келлерман Д.Г. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Li ₉ Mg ₃ [PO ₄] ₄ F ₃ В РОЛИ ОПТИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ	129
II-Y-02	Аверкиев Д.Д., Семенов В.Г., Ларина Л.Л., Шевалеевский О.И., Альмяшева О.В. ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ La ₂ NiMnO ₆ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА	130

П-У-03	Седов В.А., Асабина Е.А., Петьков В.И., Дейнеко Д.В. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ $\text{Na}_{1-x}\text{Eu}_{0.33x}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$	131
П-У-04	Бакланова Н.И., Лозанов В.В., Банных Д.А. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТОЙКОСТЬ ПЕРСПЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИРИДИЙСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ	132
П-У-05	Баковец В.В., Рахманова М.И., Корольков И.В., Долговесова И.П., Пивоварова Т.Д. ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Tb^{3+} И Eu^{3+} В КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ МАТРИЦЫ ФОТОЛЮМИНОФОРА $\text{C-Gd}_2\text{O}_3$ НА ЕГО СПЕКТР ИЗЛУЧЕНИЯ	133
П-У-06	Брылева Ю.А., Рахманова М.И., Артемьев А.В., Глинская Л.Г. $4f-3d$ И $4f-4d$ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ N,O-ДОНОРНЫХ ФОСФИНОКСИДОВ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА	134
П-У-07	Шеховцов Н.А., Воробьева С.Н., Виноградова К.А., Кокина Т.Е., Ищенко А.С., Сковорцова С.В., Рядун А.А., Березин А.С., Плюснин В.Ф., Николаенкова Е.Б., Кривопапов В.П., Тихонов А.Я., Бушуев М.Б. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА В КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛА И ПИРИМИДИНА	135
П-У-08	Валеева А.А., Чебаненко М.И., Попков В.И., Ремпель А.А. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ КАРБИДА НИОБИЯ	136
П-У-09	Васин А.А., Зуев М.Г., Попов И.Д., Заболоцкая Е. В. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА АПАТИТ ГЕРМАНАТА, ДОПИРОВАННЫЕ ИОНАМИ РЗЭ, ЯВЛЯЮЩИЕСЯ ЭФФЕКТИВНЫМИ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯМИ ИК И УФ ИЗЛУЧЕНИЯ В ВИДИМЫЙ СВЕТ	137
П-У-10	Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Кузьмина К.А., Зорин А.А., Перминов В.М., Саева Н.С., Кузьмин А.В. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ БАРИЕВЫЕ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ ГЕРМЕТИКИ	138
П-У-11	Викулова Е.С., Доровских С.И., Караковская К.И., Корецкая Т.П., Гусельникова Т.Я., Сергеевичев Д.С., Басова Т.В., Морозова Н.Б. РАЗРАБОТКА АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	139
П-У-12	Виноградова К.А., Санникова В.А., Филиппов И.Р., Воробьев А.Ю., Первухина Н.В., Наумов Д.Ю., Глебов Е.М., Малахова Ю.А., Березин А.С., Рахманова М.И. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРАЗОЛО[1,5-А][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА	140
П-У-13	Гатина Э.Н., Масленникова Т.П. ВЛИЯНИЕ Na_2TiO_3 И TiO_2 НА СИНТЕЗ Ti-СОДЕРЖАЩИХ Mg-Ni- ГИДРОСИЛИКАТОВ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ	141
П-У-14	Голосов М.А., Уткин А.В., Лозанов В.В., Бакланова Н.И. ФОРМИРОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЯ SiC КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИРИДИЯ	142

П-У-15	Деева Ю.А., Мирзоракхимов А.А., Бажал В.В., Тарутина Л.Р., Кадырова Н.И., Чупахина Т.И. РАЗРАБОТКА НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ	143
П-У-16	Денисова Т.А., Федоров Д.С., Бузлуков А.Л., Медведева Н.И., Максимова Л.Г., Спиридонова Т.С., Суетин Д.В., Тютюнник А.П., Корона Д.В., Бакланова Я.В., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Хайкина Е.Г. КАТИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТАХ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА	144
П-У-17	Пелевина А.А., Доровских С.И. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ФТАЛОЦИАНИНОВ ЖЕЛЕЗА И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА КАК АКТИВНЫЕ СЛОИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ NO И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ	145
П-У-18	Дудко Е.Р., Павлов Д.И., Потапов А. С. КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНАДИАЗОЛОВ И ИОНОВ ЦИНКА И КАДМИЯ: СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА	146
П-У-19	Еселевич Д.А., Шевченко В.Г., Попов Н.А., Бакланов М.Н., Винокуров З.С., Ким Г.А. ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОРОШКА Al-2.3%V В СРАВНЕНИИ С Al, ИСПОЛЬЗУЕМЫМ В 3Д-ПЕЧАТИ ДЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ СЛС	147
П-У-20	Жужгов А.В., Исупова Л.А., Кругляков В.Ю., Супрун Е.А., Горкуша А.С. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИБСИТА В СИНТЕЗЕ СЛОЖНЫХ АЛЮМООКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ И НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	148
П-У-21	Завьялова А.Ю., Смыслов Р.Ю., Бугров А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ TiO ₂ (Eu ₂ O ₃)	149
П-У-22	Заргарова Л.В., Сколяпова А.Д., Комаров В.Ю., Мостович Е.А. ФТОРИРОВАННЫЕ БИС(БЕНЗОФУРО)БЕНЗОЛЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	150
П-У-23	Иванова И.В., 1,2Зайцева Н.А., Самигуллина Р.Ф., Красненко Т.И. СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Zn _{2-2x} Mn _{2x} SiO ₄ СО СТРУКТУРОЙ ВИЛЛЕМИТА	151
П-У-24	Квашнин В.И., Дудина Д.В. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕЙ, УПРОЧНЕННОЙ ЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА Fe ₆₆ Cr ₁₀ Nb ₅ B ₁₉	152
П-У-25	Коваленко Е.А. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ И КУКУРБИТ[6]УРИЛА: ОТ СИНТЕЗА К ПРИМЕНЕНИЮ	153

П-У-26	Сидоренко Н.Д., Журенок А.В., Васильченко Д.Б., Козлова Е.А. СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА	154
П-У-27	Кокина Т.Е, Агафонцев М.А., Глинская Л.А., Рахманова М.И., Ткачев А.В., Бушуев М.Б. КОМПЛЕКСЫ Zn(II), Cd(II) И Pd(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ 2-ПИКОЛИНА, СОДЕРЖАЩИМИ ФРАГМЕНТЫ (+)-ЛИМОНЕНА И (+)-3-КАРЕНА	155
П-У-28	Кондранова А.М., Городецкий Д.В, Окотруб А.В. СИНТЕЗ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МАССИВОВ УНТ НА АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГЕ	156
П-У-29	Коренев С.В., Лагунова В.И., Филатов Е.Ю. ОКСОМЕТАЛЛАТЫ ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ	157
П-У-30	Коробатова Н.М., Королева О.Н. ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ СООТНОШЕНИЯ SiO ₂ /GeO ₂	158
П-У-31	Королева М.С., Краснов А.Г., Пийр И.В. СОДОПИРОВАНИЕ Mg-, Zn-ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	159
П-У-32	Ермакова Е.Н., Чагин М.Н., Суляева В.С., Кожевников А.К., Косинова М.Л. НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПЛЕНОК SiC _x N _y (H)	160
П-У-33	Костюков А.И., Нашивочников А.А., Рахманова М.И. ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	161
П-У-34	Коцун А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА MoS ₂ /rGO В НИА	162
П-У-35	Крисюк В.В., Уркасым кызы С., Корольков И.В., Сыроквашин М.М., Максимовский Е.А., Бонегардт Д.В., Тургамбаева А.Е. МОСVD Li-СОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК: ЗАВИСИМОСТЬ СОСТАВА ПЛЕНОК ОТ ТИПА ЛИГАНДА В ПРЕКУРСОРЕ	163
П-У-36	Кузнецова А.Ю., Суслов Е. А., Титов А.Н. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА Zr _x Ti _{1-x} S ₂	164
П-У-37	Кузнецов С.В., Седов В.С., Мартьянов А.К., Ермакова Ю.А., Пройдакова В.Ю., Тяжелов И.А., Воронов В.В., Александров А.А, Батыгов С.Х., Дробышева А.Р., Болдырев К.Н., Вакалов Д.С., Тарала В.А. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПЛЕНОЧНЫЕ АЛМАЗНЫЕ КОМПОЗИТЫ ТИПА АЛМАЗ-НАНОЧАСТИЦЫ	165
П-У-38	Курсь А.Ф., Лобанов С.И., Елисеев А.П., Коржнева К.Е., Исаенко Л.И., Гро- милов С.А., Пугачев А.М., Веденяпин В.Н., Хамоян А.Г. НОВЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ Li _{0.81} Ag _{0.19} InSe ₂ СО СБАЛАНСИРОВАННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В СРЕДНЕМ ИК ДИАПАЗОНЕ	166

П-У-39	Лавренова Л.Г. СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С ПОЛИАЗОТИСТЫМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	167
П-У-40	Левченко Л.М. НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКИХ СРЕД	168
П-У-41	Лозанов В.В., Никифоров Я.А., Голосов М.А., Уткин А.В., Бакланова Н.И. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ CaIr_4B_4	169
П-У-42	Ломакин М.С., Проскурина О.В. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА, ФОРМИРУЮЩЕЙСЯ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-WO}_3\text{-(H}_2\text{O)}$	170
П-У-43	Меленцова А.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ И ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ГЕРМАНАТАХ $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$	171
П-У-44	Насырбаев А.Р., Никитин Д.С., Шаненков И.И. ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Cu-SiC	172
П-У-45	Неволина Л.А., Штенберг М.В., Королева О.Н. ВЛИЯНИЕ ТИПА КАТИОНА-МОДИФИКАТОРА НА СТРУКТУРУ И ПЛОТНОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ	173
П-У-46	Низовский А.И., Шмаков А.Н., Куликов А.В., Супрун Е.А., Бухтияров В.И. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ КАРТРИДЖЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА	174
П-У-47	Павлов Д.И. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНДИАЗОЛ- СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ	175
П-У-48	Панфилов П.Е., Коровин Р.Д., Меженев М.Е., Кабанова А.В., Мещерягина С.Г., Зайцев Д.В. О ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВАХ СКОРЛУПЫ ПТИЧЬИХ ЯИЦ И МАТЕРИАЛОВ НА ЕЁ ОСНОВЕ	176
П-У-49	Пийр И.В., Королева М.С., Краснов А.Г. СТРОЕНИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОДОПИРОВАННЫХ РУТЕНИЕМ МАГНИЙ- И МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НИОБАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА	177
П-У-50	Пряничников С.В, Ведмидь Л.Б., Титова С.Г. ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ОКСИДНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ $(\text{YNDEUSMNO})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$	178
П-У-51	Разумкова И.А., Азарапин Н.О., Комбарова В.М., Лутовинин К.В. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ДИФТОРИДА ЕВРОПИЯ	179
П-У-52	Стерхов Е.В., Ведмидь Л.Б., Фёдорова О.М., Упоро С.А., Титова С.Г. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ МАНГАНИТОВ $\text{Nd}_{1-x}\text{R}_x\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{R} = \text{Sm}, \text{Pr}$	180
П-У-54	Сыроквашин М.М. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ln}_x\text{Mn}_{1-x}\text{S}$	182

П-У-55	Тарасенко М.С., Пустоваров В.А., Николаев Р.Е., Трифонов В.А., Таврунов Д.А., Наумов Н.Г. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА $Gd_2O_3:Tb^{3+}$	183
П-У-56	Титова С.Г., Пряничников С.В., Черепанова Л.А., Чупахина Т.И. ЛОКАЛИЗАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ УЧАСТИИ ДЕФОРМАЦИИ РЕШЕТКИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ И АНТИФЕРРОМАГНИТНЫХ КУПРАТАХ	184
П-У-57	Толстобров И.В., Широкова Е.С., Саегова Н.С., Пугачева А.В. Кузьмин А.В. ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ В ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ: 3D ПЕЧАТЬ СТЕКЛОГЕРМЕТИКАМИ	185
П-У-58	Григорьева Т.Ф., Удалова Т.А., Восмериков С.В., Ухина А.В., Ковалева С.А., Девяткина Е.Т., Киселева Т.Ю., Витязь А.П., Ляхов Н.З. МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КАРБИДА НИОБИЯ	186
П-У-59	Филатов Е.Ю., Бородин А.О., Задесенец А.В., Гаркуль И.А., Смирнов П.С., Потемкин Д.И. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ- ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ	187
П-У-60	Фролов Д.И., Ткачев Е.Н., Лавров А.Н., Каменева М.Ю., Козеева Л.П. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТАТОВ $YBaCo_{3.5}Al_{0.5}O_{7+x}$	188
П-У-60	Циммерман А.И., Шаненков И.И. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА В КАМЕРЕ-РЕАКТОРЕ НА ПРОДУКТ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Fe-O	189
П-У-60	Черпакова А.В., Грекова А.Д., Стрелова С.В., Шаманаева И.А. КОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЛИТИЯ И ВЫСОКОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБЦИОННОГО ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОТЫ	190
П-У-60	Чуракова А.А., Исхакова Э.И., Каюмова Э.М. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА $TiNi$ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМИ МАРТЕНСИТНЫМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ	191
П-У-60	Шубин Ю.В., Плюснин П.Е., Ведягин А.А., Коренев С.В. СПЛАВНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ И НАНОСТРУКТУРЫ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ МЕТАЛЛОВ: СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	192
П-У-60	Юй С., Потапов А.С., Федин В.П. СВЕРХНИЗКИЙ ПРЕДЕЛ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ ГОССИПОЛА С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА НА ОСНОВЕ ТЕРБИЯ(III)	193
П-С-01	Абакумова Е.В., Бедарькова А.О., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В ДОПИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТАХ НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ-ЛАНТАНА	194
П-С-02	Акрамов Д.Ф., Селезнева Н.В., Оглобличев В.В. Баранов Н.В. СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Co_7Ch_8 ($Ch = Se, Te$)	195

П-С-03	Акулов Д.А., Калинин М.О., Малыгин И.Д., Абашев Р.М., Сюрдо А.И., Келлерман Д.Г. РЕНТГЕНО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЧИСТОМ И ДОПИРОВАННОМ MgB_4O_7	196
П-С-04	Александров А.А., Кузнецов С.В., Фёдоров П.П., Иванов В.К. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ SrF_2-LaF_3 И BaF_2-LaF_3	197
П-С-05	Тарала В.А., Кузнецов С.В., Малявин Ф.Ф., Александров А.А., Бражко Е.А. ОПТИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $YSAG:Yb:Er$ С КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СКАНДИЯ В ДОДЕКАЭДРИЧЕСКОЙ ПОЗИЦИИ 50 АТ.%	198
П-С-06	Апрятин К.В., Смирнова Л.А. ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ГЕМОСТАТИКИ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА	199
П-С-07	Арапова М.В., Брагина О.А., Гуськов Р.Д., Немудрый А.П. ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА В Mo -ЗАМЕЩЕННОМ ФЕРРИТЕ СТРОНЦИЯ	200
П-С-08	Брагина О.А., Арапова М.В., Гуськов Р.Д., Немудрый А.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ $SrFe_{1-x}W_xO_{3-\delta}$ ОКСИДАХ В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ	201
П-С-09	Виноградова В.О., Злобин В.В., Бугров А.Н., Альмяшева О.В. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ $HfO_2:Gd^{3+}/Eu^{3+}$ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ И ИХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА	202
П-С-10	Волкова Н.Е., Власова М.А., Давыдова М.В., Черепанов В.А. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $Pr-M-Me-O$ ($M = Sr, Ba; Me = Co, Fe$)	203
П-С-11	Ворфоломеева А.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В. СТРАТЕГИИ СИНТЕЗА ФОСФОР-ЗАПОЛНЕННЫХ ОУНТ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ	204
П-С-12	Горбачук Е.В., Петров П.А., Михайлов М.А., Сухих Т.С., Габдухлаев М.Н., Губайдуллин А.Т., Соколов М.Н., Яхваров Д.Г. СОКРИСТАЛЛЫ НЕОРГАНИЧЕСКОГО 1D ПОЛИМЕРА С КЛАСТЕРНЫМИ ЯДРАМИ $[Re_3I_3Br_6]$ С ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ	205
П-С-13	Григорьева В.Д., Шлегель В.Н. ВЫРАЩИВАНИЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ $Na_2W_2O_7$ НИЗКОГРАДИЕНТНЫМ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО	206
П-С-14	Егорова А.В., Белова К.Г. Пачина С.П., Анимица И.Е. ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СОДОПИРОВАННОГО $LaInO_3$	207
П-С-15	Егорова А.В., Белова К.Г. Тарасова Н.А., Анимица И.Е. ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ПРОВОДИМОСТЬ СОДОПИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $LaScO_3$	208
П-С-16	Суляева В.С., Ермакова Е.Н. СИНТЕЗ ПЛЕНОК $TiSiN$ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ	209
П-С-17	Зайцев С.Д., Смирнова Л.А., Леднев И.Р., Болховская Т.Д., Маркин А.В. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ПОЛИЭФИРОВ	210

II-C-18	Медведева А.Д., Голубева А.И., Вавилова В.Д., Изотова С.Г. СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-Cr_2O_3$ МЕТОДОМ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ. РОЛЬ ТОПЛИВА	211
II-C-19	Кириллова С.А., Панчук В.В., Семенов В.Г., Альмяшева О.В. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $Fe_2O_3-ZrO_2$	212
II-C-20	Кириллова С.А., Юрченко Д.А., Тимчук А.В., Синельщикова О.Ю., Уголков В.Л., Князян Н.Б., Манукян Г.Г., Альмяшев В.И., Столярова В.Л. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$	213
II-C-21	Клейменов К.А., Абиев Р.Ш., Альмяшева О.В. ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ «МЯГКОЙ» ХИМИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $La_2O_3-NiO-MnO_2$	214
II-C-22	Скворцова С.В., Кокина Т.Е., Николаенкова Е.Б., Кривопапов В.П., Рахманова М. И., Бушуев М. Б. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА	215
II-C-23	Коробатова Н.М., Королева О.Н. ИЗМЕНЕНИЕ СООТНОШЕНИЯ SiO_2/GeO_2 КАК СПОСОБ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ СТЕКОЛ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НИХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	216
II-C-24	Королева М.С., Краснов А.Г., Пийр И.В. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В Zn -ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТАХ ВИСМУТА ПРИ РАЗЛИЧНОМ УРОВНЕ СОДОПИРОВАНИЯ	217
II-C-25	Котова М.Е., Масленникова Т.П., Гусаров В. ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ МАГНИЙ-НИКЕЛЕВЫХ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ТРУБЧАТОЙ МОРФОЛОГИИ	218
II-C-26	Кох А.Е., Кузнецов А.Б., Жамус А.Я., Светличный В.А., Кох К.А. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $RbO_3 - ScVO_3$	219
II-C-27	Крючкова Н.И., Злобин В.В., Альмяшева О.В. ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ «МЯГКОЙ» ХИМИИ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $TiO_2-Fe_2O_3$	220
II-C-28	Кузнецов А.Б., Жамус А.Я., Кох К.А., Светличный В.А., Кох А.Е. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $Na_3VO_3-RbO_3$	221
II-C-29	Кузнецов С.В., Александров А.А., Конюшкин В.А., Накладов А.Н., Воронов В.В., Федоров П.П. СТАНДАРТЫ АП-КОНВЕРСИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ФТОРИДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КВАНТОВЫХ ВЫХОДОВ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ	222
II-C-30	Мартыненко Е.А., Френкель Е.Д., Востриков С.В., Вережкин С.П. МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СИЛИКАТЫ КАК НОСИТЕЛИ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ НАКОПЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА	223
II-C-31	Мацкевич Н.И., Коротаев Е.В., Семерикова А.Н., Гельфонд Н.В., Мацкевич М.Ю., Ануфриева О.И. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮТЕЦИЙ-СТРОНЦИЕВОГО КОБАЛЬТИТА	224

II-C-32	Мацкевич Н.И., Семерикова А.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В., Зайцев В.П., Кузнецов В.А. СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТ-ИТТЕРБИЙ-КОБАЛЬТОВОГО ОКСИДА	225
II-C-33	Мозговых С.Н., Шпербер С.А., Селезнева Н.В., Баранов Н.В. ПОИСК НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	226
II-C-34	Насырбаев А.Р. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	227
II-C-35	Неволина Л.А., Жеребцов Д.А., Королева О.Н. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $K_2O-V_2O_5-SiO_2$	228
II-C-36	Пийр И.В., Пискайкина М.М., Краснов А.Г., Королева М.С. СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА	229
II-C-37	Иошин А.А., Волков И.В., Поляков Е.В. МЕХАНИЗМ СОРБЦИИ ИОНОВ Sr(II) ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ	230
II-C-38	Серебренникова П.С., Лагунова В.И., Задесенец А.В., Миронова М.И., Громилов С.А. ИЗУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Pt-Pd-Cr – ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ	231
II-C-39	Смирнова Л.А., Саломатина Е.В., Апрятина К.В., Смирнова О.Н., Зайцев С.Д., Качалова Е.А., Овчинникова Д.П. БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ И ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	232
II-C-40	Соколов В.В., Наумов Н.Г., Романова О.Б., Аплеснин С.С., Филатова И.Ю. ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ МАРГАНЦА СЕРЕБРОМ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДА МАРГАНЦА	233
II-C-41	Железнякова Д.А., Стефаненков А.Д., Альмяшева О.В. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Me_2O_3$ ($Me = In, Sc$) В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ	234
II-C-42	Конькова Т.В., Клушина Н.В., Евсеев И.Д., Сухов Б.Г. МУЛЬТИЭЛЕМЕНТНЫЕ БОР-, ГАДОЛИНИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ НАНОБИОКОМПЗИТЫ ДЛЯ МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ ТЕРАНОСТИКИ	235
II-C-43	Сыроквашин М.М., Коротаяев Е.В. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $CuCr_{1-x}La_xS_2$	236
II-C-44	Титов А.Н., Шкварин А.С., Меренцов А.И., Бушкова О.В., Суслов Е.А., Титов А.А., Казанцева Н.В., Постников М.С. ЯНУС-СЛОИ В СИСТЕМЕ $TiS_2 - TiSe_2$	237
II-C-45	Veronika R. Titova, Irina A. Gudim INFLUENCE OF MELT-SOLUTION COMPOSITION ON THE PROPERTIES OF $NdSc_3(BO_3)_4$ SINGLE CRYSTALS	238

II-C-46	Трифонов В.А., Николаев Р.Е., Наумов Н.Г. РОСТ КРИСТАЛЛОВ RE ₂ O ₃ (RE = Gd, Tb) ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСТВОРА	239
II-C-47	Улихин А.С., Измоденова А.В., Уваров Н.Ф., Коваленко К.А., Федин В.П. ПРОВОДИМОСТЬ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ [C ₁₀ H ₂₂ N]VF ₄ -LiBF ₄ В ПОРАХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ MIL-101(Cr)	240
II-C-48	Федорова И.С., Абакумова Е.В., Бедарькова А.О., Тарасова Н.А., Анимича И.Е. СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА Ва- И Sr- ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОСКИТОВ НА ОСНОВЕ BaLa ₂ In ₂ O ₇	241
II-C-49	Хохлова М.О., Шубникова Е.В., Брагина О.А., Улихин А.С., Немудрый А.П. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТА LSCF-SDC В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	242
II-C-50	Циммерман А.И., Шаненков И.И. СИНТЕЗ ДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА В СРЕДЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА	243
II-C-51	Черендина О.В., Шубникова Е.В., Брагина О.А., Немудрый А.П. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ La _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3-δ} - Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{2-δ}	244
II-C-52	Черкасова Е.В. ХРОМ-ЛАНТАНОИДНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ	245
II-C-53	Егорова М.И., Егоров А.В., Шеляпина М.Г. ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ГЛИЦЕРИНА В МИКРОПОРИСТОМ МОРДЕНИТЕ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	246
II-C-54	Шерокалова Е.М., Носова Н.М., Селезнева Н.В., Баранов Н.В. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И ТЕРМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ M _{1-x} Ch	247
II-C-55	Попов А.А., Варыгин А.Д., Афонникова С.Д., Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Плюснин П.Е., Ведягин А.А., Шубин Ю.В. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ПОРИСТЫХ СПЛАВОВ Fe-Pd В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДОВ C ₂ -C ₄	248
II-C-56	Шубникова Е.В., Арапова М.В., Хохлова М.О., Брагина О.А., Немудрый А.П. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОТРУБЧАТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ЛАНТАНА- СТРОНЦИЯ	249
II-3-01	Глухова П.О., Разумкова И.А., Азарапин Н.О. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ CaScAlSiO ₆ :Eu ⁺³	250
II-3-02	Акимова О.В., Овчаров А.В., Горбунов С.В. ПРОЦЕССЫ АДГЕЗИИ/ДЕКОГЕЗИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАЛЛАДИЕВЫХ МЕМБРАН	251
II-3-03	Боков А.И., Петьков В.И., Асабина Е.А. СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕЗИЙ-СТРОНЦИЙ- ЛАНТОНИД СОДЕРЖАЩИХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ЭВЛИТИНА	252

II-3-04	Байков Ю. М., Лукошкин В.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ ПРОТОННЫЙ ГЕТЕРОПЕРЕХОД: ГЕРМАНИУМ ИЛИ IV ГРУППА - ТВЕРДЫЕ ГИДРОКСИДЫ II ГРУППЫ	253
II-3-05	Бреховских М.Н., Ваймугин Л.А., Винокурова В.В., Моисеева Л.В., Батыгов С.Х. ВЛИЯНИЕ ФТОРОКИСЛИТЕЛЯ XeF_2 НА ОПТИЧЕСКОЕ ПРОПУСКАНИЕ ФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ	254
II-3-06	Никонов К.С., Меншикова Т.К., Бреховских М.Н. ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРИМОСТИ ХАНСЕНА ДЛЯ СЛОИСТЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ТАНТАЛА	255
II-3-07	Бузанов Г.А., Нипан Г.Д., Жижин К.Ю., Кузнецов Н.Т. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Li-Eu-O	256
II-3-08	Дудина Д.В., Григорьева Т.Ф., Ухина А.В., Девяткина Е.Т., Восмериков С.В., Маркушин В.В., Ковалева С.А., Ляхов Н.З МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ТАНТАЛА В МЕДНОЙ МАТРИЦЕ И КОНСОЛИДАЦИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ	257
II-3-09	Кориневская Г.Г., Еремяшев В.Е., Живулин Д. Е., Рассомахин М.А. РАСТВОРИМОСТЬ ЦИРКОНИЯ В БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТРИЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ	258
II-3-10	Лебедев А.С., Еремяшев В.Е., Кориневская Г.Г, Рассомахин М.А. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ СТАЛЬНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ НА КОНТАКТЕ С МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ МАТРИЧНЫМИ БОРОСИЛИКАТНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ	259
II-3-11	Каймиева О.С., Боровикова Ю.А., Буянова Е.С., Петрова С.А. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТА ВИСМУТА, ЗАМЕЩЕННОГО 3d-МЕТАЛЛАМИ	260
II-3-12	Карпов О.Н., М.В. Томкович, Тугова Е.А. СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Bi-Nd-Fe-Co-O НА ВОЗДУХЕ	261
II-3-13	Кашфразыева Л.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 4f-МЕТАЛЛАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ	262
II-3-14	Киселева Т.Ю., Лазарева Е.В., Уянгаа Э., Энхменд В., Тяпкин П.Ю., Комлев А.С., Ильин М.В., Иваненко И.П., Марков Г.П., Жаргалан Н., Григорьева Т.Ф., Сангаа Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ АЛЮМИНИЕМ НА СТРУКТУРУ, МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИТТРИЕВОГО ФЕРРИТА-ГРАНАТА	263
II-3-15	Кочанов Г.П., Ковалев И.А., Рогова А.Н., Чернявский А.С., Солнцев К.А. СИНТЕЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ПОДГРУППЫ Ti и V ПРЯМОЙ КАРБИДИЗАЦИИ МЕТАЛЛА	264
II-3-16	Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Ситников А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. СИНТЕЗ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Zr-U и Zr-Nb	265

II-3-17	Ковалева С.А., Жорник В.И., Витязь П.А., Веремей И.С., Григорьева Т.Ф., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З. ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАРБИДОВ В РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЯХ ГАФНИЯ, УГЛЕРОДА И ИХ СПЕКАНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	266
II-3-18	Кожевникова Н.С., Маскаева Л.Н., Еняшин А.Н., Тютюнник А.П., Липина О.А., Селянин И.О., Кузнецов М.В., Марков В.Ф. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ СУЛЬФИДА ОЛОВА (II) С <i>p</i> -ТИПОМ ПРОВОДИМОСТИ	267
II-3-19	Крылов А.А., Долгирев А.В., Емельянова Ю.В., Петрова С.А., Буянова Е.С. ПОЛУЧЕНИЕ И АТТЕСТАЦИЯ СЛОЖНОЗАМЕЩЕННОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ВІМЕVOX	268
II-3-20	Крылов А.А., Музурантова А.Е., Краснова К.Ю., Петрова С.А., Буянова Е.С. СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА	269
II-3-21	Лавренов Д.А., Мосунов А.В., Стефанович С.Ю. BiFe ₂ (PO ₄) ₃ : ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛОВ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	270
II-3-22	Пятериков Е.А., Фукина Д.Г., Лавренов Д.А. СИНТЕЗ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРСЕНАТ-ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА	271
II-3-23	Ларионова К.А. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ ОКСИСУЛЬФАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, СФОРМИРОВАННЫХ ПРЕИМУЩЕСТВЕННО СФЕРИЧЕСКИМИ МОНОДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ, МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ	272
II-3-24	Ломанова Н.А., Томкович М.В., Осипов А.В., Волков М.П., Ястребов С.Г. ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНО- И МАКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА СИСТЕМЫ Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ -BiFeO ₃	273
II-3-25	Петьков В.И., Алексеев А.А., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Асабина Е.А., Пермин Д.А. ИНКАПСУЛЯЦИЯ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ В ФОСФАТНЫЕ МАТРИЦЫ СО СТРУКТУРАМИ КОСНАРИТА И ЛАНГБЕЙНИТА: СИНТЕЗ, ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	274
II-3-26	Алексеев А.А., Занозин И.Д., Докин Е.С., Маркин А.В., Смирнова Н.Н., Петьков В.И. СИНТЕЗ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ СТРУКТУРНОГО ТИПА ЛАНГБЕЙНИТА	275
II-3-27	Середина Ю.В., Разумкова И.А., Денисенко Ю.Г. СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ Eu ₂ O(MeO ₄) ₂ И Eu ₂ O ₂ MeO ₄ (Me - Mo, W)	276
II-3-28	Ситников А.И., Солнцев К.А., Коломиец Т.Ю., Чернявский А.С. СВЕТОПОГЛОЩАЮЩАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ZrO ₂	277
II-3-29	Филонова Е.А., Иванова А.С., Гусева Е.М., Иванов Р.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СЛОЖНООКСИДНЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СИСТЕМАХ	278

II-3-30	Черкасова Е.В. ХРОМ-ЛАНТАНОИДНЫЕ РАЗНОЛИГАНДНЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ	279
	СЕКЦИЯ III.	281
	Методы и приборы в исследовании и аттестации веществ и материалов	
III-У-01	Алексеев В.А., Булушева Л.Г. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПИРОВАНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА (MoS_2) АТОМАМИ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	283
III-У-02	Васильева И.Г. НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССАХ	284
III-У-03	Гавричев К.С., Гуськов В.Н., Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Хорошилов А.В., Никифорова Г.Е. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ $RE_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($RE = Y, Eu, Gd$)	285
III-У-04	Горбачук В.В., Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А. ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ПОЛИМОРФНЫХ ПЕРЕХОДОВ ПО ДАННЫМ СВЕРХБЫСТРОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ	286
III-У-05	Захарычев Д.В., Герасимова Д.П., Файзуллин Р.Р. ОТ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ДО КОНГЛОМЕРАТОВ: ПОИСК ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ТИП КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ХИРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, НА ОСНОВЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОРМ И ИХ РАСТВОРИМОСТИ В АЛКАНАХ	287
III-У-06	Иванов И.Л., Закирьянов П.О., Середа В.В., Мазурин М.О., Яговитин Р.Е., Малышкин Д.А., Цветков Д.С., Зуев А.Ю ДИФФУЗИЯ И ПОВЕРХНОСТНЫЙ ОБМЕН КИСЛОРОДА В ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТАХ $RE\text{BaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-d}$	288
III-У-07	Казаков И.В., Дойников Д.А. АВТОМАТИЗАЦИЯ СТАТИЧЕСКОГО ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА С МЕМБРАННЫМ НУЛЬ-МАНОМЕТРОМ	289
III-У-08	Колоколов Д.И., Художитков А.Э., Степанов А.Г., Лювиг Р. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ/ПЛАСТИЧЕСКИЙ КРИСТАЛЛ В ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ^2H ЯМР	290
III-У-09	Малышев В.М., Дружинина А.И., Семавин К.Д. АДИАБАТИЧЕСКИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПОЛУМИКРОКАЛОРИМЕТР. ИЗМЕРЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ВЕЩЕСТВ: МЕДЬ, n-ГЕПТАН	291
III-У-10	Иванов А.Д., Мельгунов М.С. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ В АЗОТНОЙ ПОРОМЕТРИИ	292
III-У-11	Мухаметзянов Т.А. НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХБЫСТРОЙ КАЛОРИМЕТРИИ	293

III-У-13	Проскурина О.В. ВЛИЯНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МИКРОРЕАКТОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА	295
III-У-14	Серебренникова П.С., Панченко, А.В., Лобанов С.И., Сухих А.С., Исаенко Л.И., Громилов С.А. РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕТОДИК ПРЕЦИЗИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕНЗОРА ТЕПЛОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ	296
III-У-15	М.Г. Шеляпина ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЯМР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОСТЬЮ	297
III-У-16	Шеховцов Н.А., Николаенкова Е.Б., Воробьёва С.Н., Плюснин В.Ф., Виноградова, К.А., Берёзин А.С., Тихонов А.Я., Бушуев М.Б. ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА И МЕХАНИЗМЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КОМПЛЕКСАХ ЦИНКА(II) С 1-ГИДРОКСИ-1 <i>H</i> -ИМИДАЗОЛАМИ	298
III-С-01	Бажин Н.М. СТАНДАРТНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОНОВ В РАСТВОРАХ	299
III-С-02	Беляев Д.В., Титов А.А., Корх Ю. В., Титов А.Н., Кузнецова Т.В. ПРИМЕНЕНИЕ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	300
III-С-03	Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Горбачук В.В., Зиганшин М.А. ПОНИЖЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ЭНАНТИОТРОПНЫМ ПОЛИМОРФИЗМОМ В УСЛОВИЯХ СВЕРХБЫСТРОГО НАГРЕВА	301
III-С-04	Гуськов Р.Д., Попов М.П., Ковалев И. В., Немудрый А.П. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ИЗ ОКСИДОВ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-d}$ И $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА, А ТАКЖЕ СРАВНЕНИЕ ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	302
III-С-05	Дойников Д.А., Парфенюк Т.Н. СТАТИЧЕСКАЯ ТЕНЗИМЕТРИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ	303
III-С-06	Бакланов М.Н., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОТХОДОВ ДРОБЕМЕТНОЙ ЗАЧИСТКИ ЛИГАТУР Al-V С ЦЕЛЬЮ СИНТЕЗА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	304
III-С-07	Кантур И.Э, Ярмошенко Ю.М, Долгих В.Е., Кузнецова Т.В. ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (XES) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОСПИНОВОГО И НИЗКОСПИНОВОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С СИЛЬНЫМ СПИН-ОРБИТАЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ	305
III-С-08	Мальшев В.М., Мальшев А.В., Малкин Н.А. АДИАБАТИЧЕСКИЙ ПОГРУЖНОЙ МИНИ-КАЛОРИМЕТР: КОНСТРУКЦИЯ И МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ	306

III-C-09	Маслова С.А., Корх Ю.В., Сарычев М.Н., Иванов В.Ю., Кузнецова Т.В. РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ CaF ₂ ДО И ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ	307
III-C-10	Остроушко А.А., Гагарин И.Д., Пермякова А.Е. О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ, НАБЛЮДАЕМЫХ В ХОДЕ ДЕСТРУКЦИИ НАНОКЛАСТЕРНЫХ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ	308
III-C-11	Пономарева Е.А., Гребенников В.И., Кучин А.Г., Кузнецова Т.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ErNi ₅ И ErNi ₄ Cu МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОЙ ФОТОЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	309
III-C-12	Попов Н.А., Еселевич Д.А., Шевченко В.Г., Бакланов М.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРЕВЕ ПРЕССОВАННЫХ ПОРОШКОВ Al И Al-2.3%V	310
III-3-01	Байков Ю.М., Егоров В.М., Никулин Е.И. ГЕРМАНИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЕ С ГИДРОКСИДНЫМ ПРОТОННЫМ ПРОВОДНИКОМ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	311
III-3-02	Пасечник Л.А. РАСТВОРИМОСТЬ ДВОЙНОГО СУЛЬФАТА СКАНДИЯ – ЦЕЗИЯ CsSc(SO ₄) ₂ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ	312
	СОДЕРЖАНИЕ	313
	Рекламные материалы	336



ИХТЦ

ХИМИЧЕСКИЙ ИНЖИНИРИНГ: МАСШТАБИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ И ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВ

Князев А.С.

ИХТЦ, ул. Алексея Беленца, 9/1, Томск, 634050

e-mail: kas854@mail

Инжиниринговый химико-технологический центр (ИХТЦ) — общество с ограниченной ответственностью, создано в 2015 году. Компания оказывает полный спектр инжиниринговых услуг — от НИОКР до опытно-промышленного производства и проектирования завода, включая разработку технологической документации, разработку, масштабирование и пилотирование химических технологий, сопровождение организации производства, маркетинговые исследования, технологический аудит.

ИХТЦ — ведущая химико-технологическая компания в России с годовым оборотом около 2,5 млрд руб. Главный офис находится в Томске, также офисы работают в Новосибирске, Санкт-Петербурге, Екатеринбурге, опытно-промышленные производства в Томске и Новосибирске. В команде работают более 100 человек. ИХТЦ ежегодно реализует около 50-60 проектов.

Примеры проектов, реализованных командой ИХТЦ:

1. Инжиниринговое сопровождение организации производства высших жирных спиртов на территории ОЭЗ «Алга», Республика Башкортостан (масштабирование технологии, проектирование, авторский надзор организации производства ВЖС мощностью 48 тыс. тонн).
2. Разработка и масштабирование технологии производства эфиров целлюлозы в г. Ангарск (разработка технологии и нестандартного оборудования синтеза ГПМЦ, МЦ, ПАЦ, проектирование и авторское сопровождение организации производства 6 тыс. тонн).
3. Сопровождение модернизации производства Архангельского водорослевого комбината (анализ состояния действующего производства, разработка технологических решений и сопровождение их внедрения на производство).
4. Производство изделий для отечественной авиации (серийное производство конвертеров озона для МС-21, 44 изделия в 2023-2024 гг., серийное производство генераторов кислорода для Sukhoi Superjet 100, 1700 изделий в 2023 г.

В настоящее время ИХТЦ сотрудничает более чем с 70 ведущими научными организациями и промышленными партнерами. Среди них такие компании, как ПАО «Газпромнефть», ООО «Сибур», ПАО «Лукойл», ГК «Ростех», ООО «Фарус» и др.

Информационное письмо!

Уважаемые коллеги!

ООО «Атлас Лаб» предоставляет услуги по комплексному оснащению и сопровождению аналитических, физико-химических, биологических лабораторий и центров контроля качества различных отраслей промышленности, природоохранных, медицинских учреждений, институтов и ВУЗов. Одним из спектров задач нашей компании является поставка различного лабораторного оборудования как отечественных, так и иностранных производителей.

ООО «Атлас Лаб» осуществляет поставку, пусконаладочные работы и дальнейшее сервисно-техническое и методическое обслуживание **хроматографов, микроскопов, лабораторных центрифуг, термостатов, ЯМР-спектрометров, амплификаторов, секвенаторов и другого оборудования**, а также поставку лабораторного стекла, пластика, дозаторов и других расходных материалов.

Компания поставляет оборудование импортных производителей, таких как:

- **Q.One Instruments** (ЯМР-спектрометры);
- **NC technologies** (элементные анализаторы);
- **IKA** (магнитные мешалки и др.);
- **Bios** (термостаты, лабораторные центрифуги и др.);
- **Thermo Fisher Scientific, США** (амплификаторы, спектрофотометры);
- **Shaanxi Far-Citech Instrument & Equipment** (масс-спектрометры);
- **Shimadzu, Япония** (хроматографы);
- **Mettler Toledo, Швейцария** (рН-метры, весы, измерительное оборудование)
- **BGI** (секвенаторы);
- **Sartorius, Германия** (весы, лабораторные ферментёры, дозаторы и др.)
- **Haier Biomedical** (биомедицинские низкотемпературные морозильные и холодильные камеры);
- **BIOBASE** (лиофильные сушилки);
- **PG Instrument** (спектрофотометры);
- **Tianlong** (амплификаторы);
- **Illumina** (секвенаторы).

В том числе: **Waters** (системы сверхпроизводительной высокоэффективной жидкостной хроматографии, системы для масс-спектрометрии); **NEPA GENE** (системы трансфекции и слияния клеток); **Olympus** (различные системы визуализации), **Dr.Focal** (микроскопы) и прочее.

К спектру поставляемой продукции отечественных производителей относятся:

- «СКБ Хроматэк» (газовые хроматографы);
- «ХРОМАТРОН» (ВЭЖХ хроматографы);
- НПО «СПЕКТРОН» (рентгеновские спектрометры);
- «Экросхим» (спектрометры рентгенофлуоресцентные);
- «Позис» (медицинские холодильные и морозильные камеры);
- «Синтол» (генетические анализаторы и приборы для ПЦР);
- «ДНК-технологии» (амплификаторы, термостаты, ПЦР-боксы и др.);
- «ЛОМО» (микроскопы);
- «Ламинарные Системы» (ламинарные боксы, химические шкафы).

ООО «АТЛАС ЛАБ»

ИНН 7802567816
КПП 781601001
ОГРН 1167847125907
ОКПО 00598011

Р/С 40702810003500028504
БАНК ТОЧКА ПАО БАНКА «ФК ОТКРЫТИЕ»
БИК 044525999
К/С 30101810845250000999

ЮРИДИЧЕСКИЙ АДРЕС
192102, Г. САНКТ-ПЕТЕРБУРГ,
УЛ. САЛОВА, Д. 61,
СТР. 1, ПОМ. 1596-Н

ТЕЛЕФОН +7(495) 928-61-27
ЭЛ. ПОЧТА info@atlas-lab.ru

Муфельные печи

ДИА-М
сервисная лаборатория

SNOL

Муфельные печи используются для сжигания, плавления, озоления органических и неорганических образцов, проведения гравиметрического анализа, термической обработки небольших металлических деталей и т.п.

Для выбора правильной модели муфельной печи необходимо учитывать следующие параметры: внутренний объем камеры, материал камеры, расположение нагревательных элементов, тип контроллера.

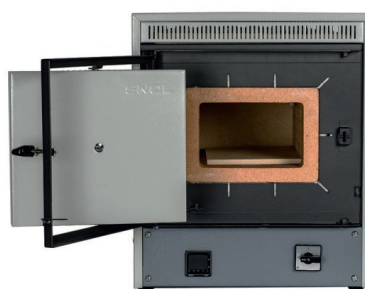
Камера печи может быть исполнена из **термоволокна** или **керамики**. Печи с камерой из термоволокна дешевле керамических, имеют минимальное время нагрева, быстро остывают, устойчивы к резким перепадам температуры.

Керамические камеры – прочные, стойкие к механическому воздействию, к агрессивной среде и влаге (при закрытых нагревательных элементах), но требуют больше времени на нагрев/охлаждение, выше энергопотребление; во избежание трещин на передних частях камеры нежелательно воздействие «холодной» среды при открытии дверцы камеры.



Термоволокно

- Квадратные камеры от 3 до 80 л
- Максимально до 1100, 1200, 1300 °С
- Закрытые нагревательные элементы в моделях 1100 °С, частично закрытые – до 1200 °С, открытые – до 1300 °С.



**Керамика
(квадратная камера)**

- Квадратные камеры от 4 до 15 л
- Максимально до 900, 1100, 1200, 1300 °С
- Закрытые нагревательные элементы в моделях до 900 °С и 1200 °С, частично закрытые – до 1100 °С и 1300 °С.



**Керамика
(сквозная труба)**

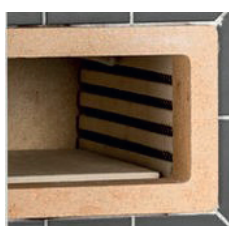
- Круглая камера 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 л
- Максимально – до 1250 °С

По расположению **нагревательных элементов** печи могут быть с открытыми, частично закрытыми и закрытыми нагревательными элементами. Закрытые нагревательные элементы нужны, если при обработке материала в рабочую камеру выделяются огнеопасные газы, образуется агрессивная среда. При работе с такими материалами рекомендуется использовать муфельную печь с принудительной вытяжкой из рабочей камеры (опция) и/или поставить печь в вытяжной шкаф. Открытые нагревательные элементы обеспечивают быстрый нагрев, поскольку находятся непосредственно в камере и их можно заменить по истечении срока эксплуатации, не меняя саму камеру. Частично закрытые элементы так же обеспечивают быстрый нагрев камеры, но заменить такие элементы невозможно, потребуется поменять всю рабочую камеру.

Закрытые



Частично закрытые



Открытые



Научное издание

XV СИМПОЗИУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

3–7 июля 2023 года

**Сборник тезисов докладов
под редакцией
д.х.н. Гельфонда Н.В.**

**Ответственный за выпуск
к.х.н. Людмила Николаевна Зеленина**

**Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н., Карпова Т.Д.**

Подписано к печати и в свет 26.06.2023.
Формат 60×84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 42,2. Уч.-изд. л. 42,8.
Тираж 240 экз.