

**Секция по химической термодинамике и термохимии
Научного совета РАН по физической химии
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН
Институт химии твердого тела УрО РАН
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН**

**13-й симпозиум с международным участием
ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
РОССИЙСКО-КИТАЙСКИЙ СЕМИНАР
«Advance Materials and Structures»**

Сборник тезисов докладов

26–30 октября 2020 года

Новосибирск, 2020

УДК 544.3 + 544-971 + 546.05 + 546.01
ББК Г541

ISBN 978-5-901688-27-4

Термодинамика и материаловедение (российско-китайский семинар «Advanced Materials and Structures»): тезисы докладов 13-го симпозиума с международным участием 26–30 октября 2020 года / под ред. д.х.н. Н.В. Гельфонда, ответственный за выпуск к.х.н. Л.Н. Зеленина – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2020, 242 с.

Сборник содержит тезисы более двухсот докладов, представленных специалистами научных центров России, Китая, Казахстана, Республики Беларусь, Германии, Индии, Тайваня, Монголии, в которых обсуждаются вопросы термодинамического исследования веществ, синтеза новых соединений и технологии получения перспективных материалов. Основная часть докладов представлена научными коллективами Сибирского и Уральского отделений Российской Академии Наук, а также учеными из Санкт-Петербурга, Москвы, Владивостока, Воронежа, Сыктывкара. Материалы сборника предназначены для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области термодинамики и материаловедения.

Издание сборника осуществлено за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 20-03-22015 «13 симпозиум с международным участием ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»).

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ СИМПОЗИУМА

сопредседатель – **А.И. Русанов**, СПбГУ, академик

сопредседатель – **В.П. Федин**, ИНХ СО РАН, чл.-к. 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.Л. Кожевников,
ИХТТ УрО РАН, академик

Н.З. Ляхов,
ИХТТМ СО РАН, академик

В.Н. Пармон,
ИК СО РАН, академик

Г.П. Швейкин,
ИХТТ УрО РАН, академик

В.Г. Бамбуров,
ИХТТ УрО РАН, чл.-к. РАН

Е.А. Гудилин,
МГУ, чл.-к. РАН

В.В. Гусаров,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, чл.-к. РАН

В.Л. Столярова,
СПбГУ, чл.-к. РАН

А.Б. Ярославцев,
ИОНХ РАН, чл.-к. РАН

О.В. Альмяшева,
СПбГЭТУ "ЛЭТИ", д.х.н.

М.Р. Бисенгалиева,
ИПКОН, Казахстан, д.х.н.

К.А. Брылев,
ИНХ СО РАН, д.х.н.

С.П. Вережкин,
университет Ростoka, Германия, проф/

К.С. Гавричев,
ИОНХ РАН, д.х.н.

Т.А. Денисова,
ИХТТ УрО РАН, д.х.н.

Д.Н. Дыбцев,
ИНХ СО РАН, д.х.н.

И.А. Зверева,
СПбГУ, д.х.н.

С.В. Корнев,
ИНХ СО РАН, д.х.н.

М.В. Кузнецов,
ИХТТ, УрО РАН, д.х.н.

Н.И. Мацкевич,
ИНХ СО РАН, д.х.н.

Н.Б. Морозова,
ИНХ СО РАН, д.х.н.

Н.Г. Наумов,
ИНХ СО РАН, д.х.н.

А.В. Окотруб,
ИНХ СО РАН, д.ф.-м.н.

С.В. Станкус,
ИТ СО РАН, д.ф.-м.н.

А.М. Тойкка,
СПбГУ, д.х.н.

И.А. Успенская,
МГУ, д.х.н.

Ю.В. Шубин,
ИНХ СО РАН, д.х.н.

М.Л. Косинова,
ИНХ СО РАН, к.х.н.

ПРОГРАММНЫЙ И ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ СИМПОЗИУМА

сопредседатель – Н.В. Гельфонд, ИНХ СО РАН

сопредседатель – Е.В. Поляков, ИХТТ УрО РАН

сопредседатель – Р.Ш. Абиев, ИХС РАН

ученый секретарь – К.В. Жерикова, ИНХ СО РАН

Состав программного и локального комитета:

| | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| М.А. Беспятов, ИНХ СО РАН | Р.Е. Николаев, ИНХ СО РАН |
| Е.С. Викулова, ИНХ СО РАН | В.И. Попков, ФТИ им. А.Ф. Иоффе |
| А.А. Красилин, ФТИ им. А.Ф. Иоффе | А.Н. Семерикова, ИНХ СО РАН |
| Т.Е. Кокина, ИНХ СО РАН | С.В. Сысоев, ИНХ СО РАН |
| Т.М. Кузин, ИНХ СО РАН | Е.А. Тугова, ФТИ им. А.Ф. Иоффе |
| Е.А. Максимовский, ИНХ СО РАН | И.С. Черняйкин, ИНХ СО РАН |
| А.Е. Мусихин, ИНХ СО РАН | В.А. Шестаков, ИНХ СО РАН |
| А.А. Назарова, ИНХ СО РАН | Е.Ю. Филатов, ИНХ СО РАН |
| С.В. Зубова, ООО «Научный сервис» | |

**I. Синтез и характеристика
перспективных веществ и материалов**

ШЕСТИЯДЕРНЫЕ МЕТАЛЛОКЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ: СИНТЕЗ, МОДИФИКАЦИЯ, ПРИКЛАДНЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ

Брылев К.А.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: brylev@niic.nsc.ru

Металлам 6 и 7 группы периодической системы присуща склонность к образованию шестиядерных кластерных комплексов с общей формулой $[\{M_6(\mu_3-L^i)_8\}L^a_6]^n$, где X^i и L^a – внутренние и внешние лиганды соответственно. Наибольшее развитие к настоящему моменту получила химия октаэдрических кластерных комплексов молибдена и рения. Особый интерес исследователей к этим комплексам обусловлен рядом проявляемых ими физико-химических свойств. В частности, комплексы на основе кластерных ядер $\{Mo_6X^i_8\}^{4+}$ ($X = Cl, Br$ или I) и $\{Re_6Q^i_8\}^{2+}$ ($Q = S$ или Se) поглощают излучение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (вплоть до 550 нм), люминесцируя в результате в красной и ближней инфракрасной областях спектра с микросекундными временами жизни эмиссии. Шесть апикальных лигандов, связанные с кластерным ядром $\{M_6X_8\}^{m+}$, могут быть замещены либо модифицированы, что сказывается на фотофизических характеристиках. В то же время, локализованные в кластерном ядре ковалентно связанные тяжелые атомы (октаэдр из шести атомов металла, вписанный в куб, образованный восемью атомами галогена и/или халькогена), обеспечивают высокую рентгеновскую контрастность таких кластерных комплексов.

Люминесцентные и рентгеноконтрастные свойства подобных комплексов могут представлять практический интерес в медицине (фотодинамическая терапия и биовизуализация) и в технологии (кластерные комплексы как компоненты люминесцентных материалов).

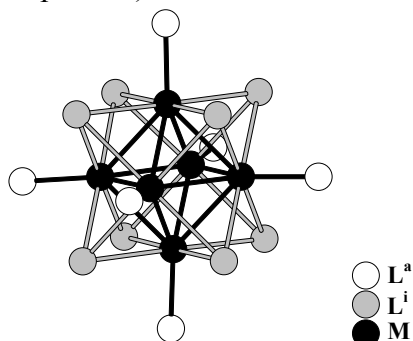


Рис. 1. Строение шестиядерных кластерных комплексов $[\{M_6(\mu_3-L^i)_8\}L^a_6]^n$

Люминесцентные материалы, содержащие в своем составе в качестве люминофора октаэдрические кластерные комплексы молибдена или рения, можно условно разделить на две группы: неорганические и гибридные. К неорганическим материалам относятся, например, допированный кластерными комплексами диоксид кремния. Гибридные материалы состоят из органической матрицы (например, полиметилметакрилат, полистирол), в которую включены октаэдрические кластерные комплексы.

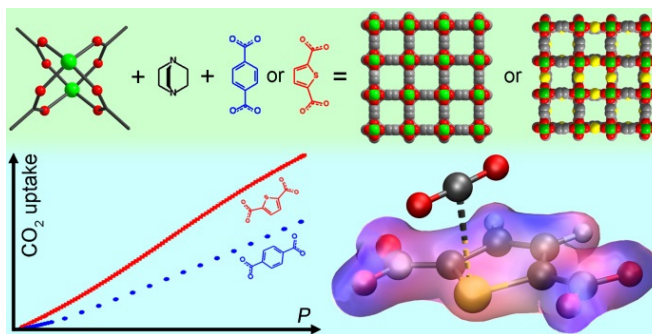
В докладе будут представлены детали синтеза, строение и некоторые физико-химические и биологические свойства ряда гексамолибденовых и гексарениевых кластерных комплексов с органическими и неорганическими внешними лигандами, а также материалов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-20196).

МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ

Дыбцев Д.Н., Лысова А.А., Демаков П.А., Дубских В.А., Федин В.П.
ИИХ СО РАН, Новосибирск
e-mail: dan@niic.nsc.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) являются важным классом пористых материалов, интенсивно изучаемым в последние два десятилетия. Важным преимуществом МОКП, по сравнению с другими пористыми материалами, является возможность точного дизайна кристаллической структуры пористого каркаса, с заданной геометрией полостей и расположением функциональных групп на внутренней поверхности. Органические лиганды, входящие в состав металл-органического каркаса, служат не только линкерами между неорганическими узлами, но и могут являться носителями функциональных групп, специфичных к определенному субстрату. К таким группам относятся гетероатомы, обеспечивающие наличие полярности и поляризуемости гетероциклических фрагментов. Данные особенности позволяют МОКП на основе гетероциклических лигандов участвовать в селективном связывании различных ионов или молекул газов, увеличивая как сорбционную емкость пористого материала, так и селективность адсорбции при разделении сложных смесей (см. рис).



В докладе будут представлены последние данные по получению и исследованию МОКП с органическими мостиковыми лигандами на основе фурана, тиафена и более сложных серосодержащих гетероциклов. Измерения сорбционных свойств по отношению к низкомолекулярным газам в различных режимах, парам органических веществ, теоретические расчеты, а также прямые рентгеноструктурные исследования выявляют ключевую роль гетероатомов в связывании катионов металлов, молекул газов и других субстратов. Кроме того, будут представлены экспериментальные результаты по влиянию природы гостевых молекул и/или ионов на люминесцентные свойства пористых МОКП, обуславливающие потенциальное применение соответствующих материалов в сенсорных устройствах [1-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00203).

- [1] Anna A. Lysova, Denis G. Samsonenko, Pavel V. Dorovatovskii, Vladimir A. Lazarenko, Victor N. Khrustalev, Konstantin A. Kovalenko, Danil N. Dybtsev, Vladimir P. Fedin // J. Am. Chem. Soc. 2019. T. 141. C. 17260.
[2] Bolotov V.A., Kovalenko K.A., Samsonenko D.G., Han X., Zhang X., Smith G.L., McCormick L.J., Teat S.J., Yang S., Lennox M.J., Henley A., Besley E., Fedin V.P., Dybtsev D.N., Schröder M. // Inorg. Chem. 2018. T. 57. C. 5074.
[3] Sergey A. Sapchenko, Pavel A. Demakov, Denis G. Samsonenko, Danil N. Dybtsev, Martin Schröder, Vladimir P. Fedin // Chem. Eur. J. 2017. T. 23. C. 2286.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

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

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,

Санкт-Петербург, Россия

e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

В докладе рассматривается практически не освещённый в литературе подход к управлению фотокаталитической активностью слоистых перовскитоподобных оксидов – модификация их межслоевого пространства ионно и ковалентно связанными органическими компонентами – создание органо-неорганических гибридов [1]. Характеризация и доказательство формирования гибридов проведено методами РФА, ЯМР, ИК- и Рамановской спектроскопии. Состав и термическая устойчивость установлены методами ТГА, масс-спектрометрии, CHN-анализа.

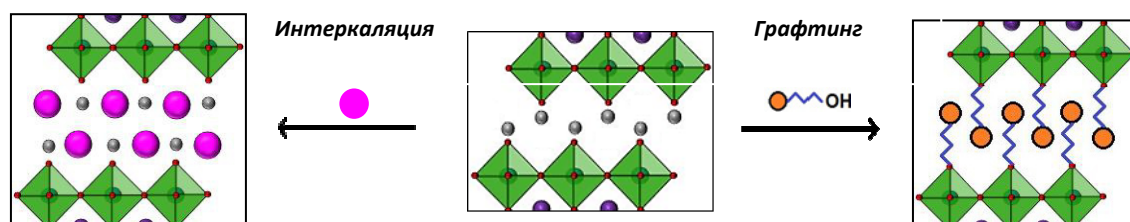


Рис. 1. Схема образования органо-неорганических гибридов

Модификация межслоевого пространства слоистых оксидов органическими компонентами приводит к повышению их фотокаталитической активности по сравнению с активностью исходных протонированных форм, для некоторых образцов более чем в 100 раз. При дополнительном покрытии поверхности наночастицами Pt в качестве сокатализатора достигается максимальная кажущаяся квантовая эффективность порядка 40 % [2]. Высокая доступность межслоевого пространства для молекул воды, которое является дополнительной реакционной зоной, можно рассматривать как причину повышенной фотокаталитической активности слоистых оксидов, их интеркалирование молекулами воды и органическими аминами.

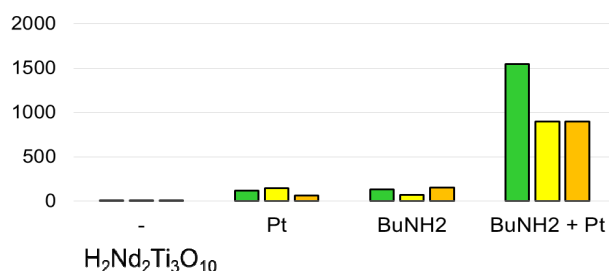


Рис. 2. Скорость выделения водорода (мкмоль/час) из 1% растворов метанола, этанола, н-бутанола в присутствии слоистого титаната и гибрида с бутиламинном, модифицированных платиной

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № №18-03-00915) и РНФ (грант № 19-13-0018).

[1] Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Zvereva I.A. Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 5058-5068.

[2] Rodionov I.A., Maksimova E.A., Pozhidaev A.Y., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Zvereva I.A. Front.Chem. 2019. V. 7. Article 863.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА АЛЮМИНИЯ В МЕДИ

¹Ляхов Н.З., ²Петрова С.А., ³Ковалева С.А., ⁴Жолудев С.И., ¹Григорьева Т.Ф.,
⁵Киселева Т.Ю., ⁴Поляков С.Н., ¹Восмериков С.В., ¹Удалова Т.А., ¹Девяткина Е.Т.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ОИМ НАНБ, Минск, Республика Беларусь

⁴ТИСНУМ, Троицк, Россия

⁵МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, Россия

e-mail: grig@solid.nsc.ru

Современное машиностроительное производство зависит от срока службы отдельных деталей нагруженных узлов трения (подшипники, втулки, вкладыши и др.), потеря работоспособности которых в процессе эксплуатации в большинстве случаев связана с изнашиванием их составных элементов. Металлические антифрикционные материалы с мягкой основой и твердыми включениями являются наиболее востребованными в машиностроении благодаря высоким износостойкости, теплопроводности и низкому коэффициенту трения. Антифрикционные материалы на основе меди наиболее актуальны для стальных деталей машин. Одним из эффективных способов получения композитов различного рода материалов и модифицирования структуры вещества является механохимический синтез.

В последние годы для повышения износостойкости материалов, кроме традиционных карбидов, боридов, оксидов, характеризующихся низкой смачиваемостью металлами, используются интерметаллиды и твердые растворы того же элементного состава, что и мягкая матрица. В этой работе методом рентгеноструктурного анализа изучена эволюция механохимического формирования твердого раствора алюминия в меди.

Таблица 1. Рентгеноструктурные параметры продуктов механохимического синтеза на различных этапах активации системы Cu–10% Al

| Время активации | Cu, % | Параметр a_{Cu} , Å | Al, % | $CuAl_2$, % | Cu_9Al_4 , % | $Cu(Al)$, % | Параметр $a_{Cu(Al)}$, Å |
|-----------------|-------|-----------------------|-------|--------------|----------------|--------------|---------------------------|
| 40 с | 80.8 | 3.615 | 8.8 | 1.1 | 9.3 | – | – |
| 2 мин | 24.1 | 3.617 | 0.1 | 3.4 | 27.1 | 45.5 | 3.640 |
| 4 мин | 5.9 | 3.617 | – | – | 21.6 | 72.6 | 3.644 |
| 8 мин | – | – | – | – | 9.9 | 90.1 | 3.655 |

На начальном этапе процесса (40 с) в продуктах взаимодействия сохраняется высокое содержание меди и алюминия, и образуются интерметаллические фазы Cu_9Al_4 и $CuAl_2$. После 2 мин механической активации содержание Cu резко уменьшается, практически исчезает Al, растет количество Cu_9Al_4 и формируется твердый раствор $Cu(Al)$ в количестве ~ 45%. После 4 мин активации в продуктах синтеза обнаруживается значительное количество твердого раствора $Cu(Al)$, остатки Cu и интерметаллид Cu_9Al_4 . После 8 мин механической активации содержание твердого раствора достигает 90%, остаток Cu_9Al_4 составляет ~ 10%. Таким образом, механохимическое формирование твердого раствора $Cu(Al)$ проходит за короткие времена и идет через образование интерметаллических соединений Cu_9Al_4 и $CuAl_2$, взаимодействующих с Cu в условиях высокоэнергетического воздействия в планетарной шаровой мельнице.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-53-00037 Бел_a.

**ПРЕДСКАЗАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ,
НАНОКЛАСТЕРОВ И МОЛЕКУЛ**

Оганов А.Р.

Сколковский Институт Науки и Технологий, Москва, Россия

e-mail: a.oganov@skoltech.ru

В последние годы стало возможным предсказание стабильных химических соединений - как в кристаллической, так и в молекулярной формах (для этих двух случаев следует использовать различные термодинамические формализмы, которые будут объяснены). Это позволило предсказать множество необычных химических соединений, становящихся стабильными под давлением (в частности, самые высокотемпературные сверхпроводники H_3S , ThH_9 , ThH_{10} , YH_6 , YH_9 , LaH_{10}), а также объяснить (и предсказать) наиболее вероятные молекулы и нанокластеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 19-72-30043).

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА РОСТА СЛОЁВ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ И $\text{Ni}(\text{OH})_2$ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СТЕКЛА

Поляков Е.В., Цуканов Р.Р., Булдакова Л.Ю., Кузнецова Ю.В.,
Волков И.В., Жуков В.П., Максимова М.А.
¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Доклад посвящён проблемам термодинамического моделирования и кинетического описания условий синтеза слоёв гидроксидов на интерфейсах при термостимулированном распаде аммиачных комплексов металлов в растворах на примере плёночных гидроксидов никеля(II) и меди(II). Такие композиты представляют интерес как фотокатализаторы, материалы с высокой электрической ёмкостью, источники люминесценции и лазерного излучения.

Объектами исследования выбрана область гетерогенных реакций, глубина протекания которых зависит от разности температур начального и конечного состояния аммиачных растворов солей металлов. Создание температурного градиента в таких системах приводит, согласно данным термодинамического моделирования, к самопроизвольному формированию стабильной при высоких температурах фазы гидроксида или оксида металла в виде слоёв на интерфейсах и осадков.

Повышения температуры в равновесном растворе переводит систему в неравновесное состояние. Возникающее во всём объёме равномерное пересыщение раствора рождает распределение коллоидных частиц гидроксидной фазы по размерам. Его релаксация к равновесному состоянию во времени происходит по-разному в объёме раствора и на интерфейсах. Скорость объёмного (I) и поверхностного (II) роста частиц имеет химический и коллоидно-химический аспекты. Химический механизм приращивания массы возникающих фаз контролируется реакцией 1-го порядка распада молекулярного аммиачного комплекса металла (тетра-аммиачного в случае $\text{Cu}(\text{II})$ и гекса-аммиачного для ионов $\text{Ni}(\text{II})$). Коллоидно-химические механизмы (I) и (II) значительно сложнее и представляют собой последовательность как минимум двух стадий агрегации частиц гидроксида в объёме раствора и параллельное этому процессу морфологически-селективное распределение коллоидных частиц между раствором и интерфейсами «раствор-стенка реактора», «раствор-воздух». Для последнего характерно преимущественное выделение на интерфейсах частиц с узким распределением по размерам. При исчерпании депо поставки таких частиц в объёме, рост гидроксидного слоя завершается.

Температурная зависимость констант скорости стадий (I) и (II) показывает конкурентный гетерогенный процесс распада аммиачных ионных комплексов. Для гидроксидов $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ рост слоёв фазы на границе раздела идёт за счёт относительно медленного формирования и укрупнения пластинчатых частиц в объёме раствора и быстрого процесса прикрепления их определённой узкой фракции к поверхности интерфейса. В докладе, также обсуждаются преимущества и недостатки физико-химических характеристик получаемых плёночных материалов на основе гидроксидов металлов при использовании их в качестве фотокатализаторов окислительного разложения органических соединений класса гидрохинонов, гуминовых кислот в водных растворах.

Работа выполнена по плану фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН при поддержке проекта РФФИ 18-03-00051.

СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В МИКРОРЕАКТОРЕ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

¹Здравков А.В., ¹Кудряшова Ю.С., ^{1,2}Абиев Р.Ш.

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

e-mail: abiev.rufat@gmail.com, a.v.zdravkov@gmail.com

Многие нанокристаллические оксидные материалы имеют полезные прикладные функциональные свойства – электрические, магнитные, фотокаталитические и др. [1]. Одна из новых идей для синтеза таких веществ заключается в использовании микрореактора со свободно сталкивающимися струями на стадии получения соосаждённых гидроксидов, что интенсифицирует процесс микросмешения, и после термической обработки гидроксидов позволяет получать ультрадисперсные оксидные наночастицы [2].

Целями данной работы являлись исследование возможности и условий использования метода сталкивающихся струй при микрореакторном синтезе наноразмерных порошков диоксида титана и иттрий-алюминиевого граната с последующей их термообработкой; определение состава, структуры и размеров полученных частиц, а также теоретический анализ влияния условий синтеза на размер формируемых частиц.

Полученные образцы представляют собой тонкодисперсные оксидные порошки.

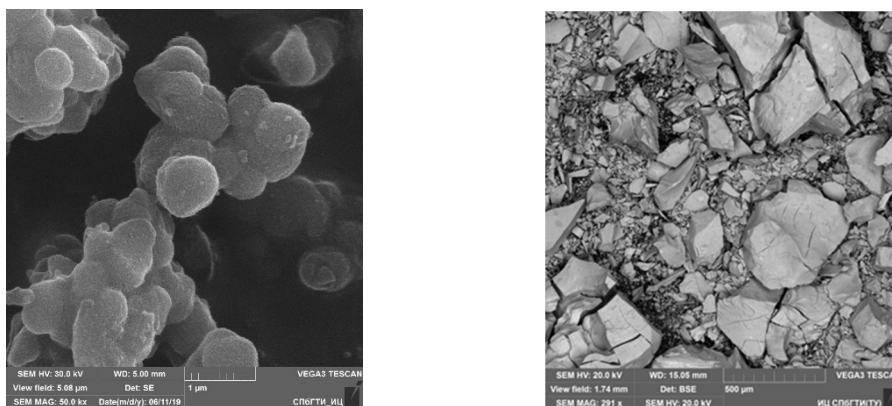


Рис. 1. СЭМ-изображение полученных частиц диоксида титана (слева) и ИАГ (справа)

Для изучения процессов, протекающих при формировании кристаллических фаз, образцы были исследованы методами рентгенографии, комплексного термического анализа, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии. Были изучены функциональные свойства образцов. На примере синтеза диоксида титана и иттрий-алюминиевого граната существенно модифицирован метод синтеза оксидных материалов в реакторе со сталкивающимися струями. Показано, что для образования кристаллических фаз достаточно кратковременной термообработки первоначально полученного при комнатной температуре порошка до температур, при которых они образуются при других методах синтеза в течение значительно большего времени. Разработанный нами метод экономичен, удобен, технологичен, может быть легко масштабирован, и поэтому является перспективным для внедрения в производственные процессы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания (грант № 0097-2019-0017).

[1] Hisatomi, T., Kubota, J., and Domen, K. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43.P. 7520–7535.

[2] O.V. Proskurina, I.V. Nogovitsin, T.S. Il'ina, D.P. Danilovich, R.S. Abiev, 19. V.V. Gusarov. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. No 10. P. 2139–2143.

ВЛИЯНИЕ НАНОАЛМАЗНОЙ ИНЕРТНОЙ ДОБАВКИ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

^{1,2}Алексеев Д.В., ^{1,2,3} Матейшина Ю.Г.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

³НГТУ, Новосибирск, Россия

e-mail: d.alekseev1@list.ru

С каждым годом появляется все большее количество портативных электронных приборов, во многом упрощающих деятельность человека как в науке и промышленности, так и в быту. В связи с этим все больше нарастает проблема аккумуляции заряда для качественной и полноценной работы устройства. В настоящее время, в основном, в качестве накопителей энергии используются литий-ионные аккумуляторы. Но, известно, что запасы лития на планете постепенно истощаются и ученые занимаются поиском альтернативных носителей заряда и, соответственно, созданием новых электрохимических устройств [1].

Любое электрохимическое устройство состоит из электролита и двух электродов. В качестве электролита могут выступать как жидкие, так и твердые органические и неорганические вещества [2]. Преимущества жидких электролитов заключаются в том, что они обладают высокой ионной проводимостью и хорошо смачивают электрод. Тем не менее, плохие механические свойства и узкий диапазон рабочих температур, ограниченный температурами кипения и замерзания растворителя, не позволяют использовать такие электролиты во многих областях науки и промышленности. Переход к твердотельным электролитам позволяет решить эти проблемы. Однако основным недостатком таких систем является низкая проводимость и плохая смачиваемость. Использование твердых композиционных электролитов, состоящих из твердого электролита и дисперсной добавки, позволяет решить эти проблемы. В данных системах образуется непрерывная сеть межфазных границ - интерфейсов, обладающих проводимостью выше на 2-4 порядка, чем чистая ионная соль [3].

Основными требованиями, предъявляемыми к инертным добавкам в композиционных электролитах, являются высокая удельная поверхность и химическая инертность по отношению к электролиту. В качестве инертной добавки обычно используются различные высокодисперсные оксиды, например, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 и др. [3]. В нашей работе предлагается исследование композиционных материалов, где роль инертной дисперсной добавки выполняет нанодиаз (ФНПЦ «Алтай», г. Бийск, $S_{уд} = 320 \text{ м}^2/\text{г}$). Данный материал как удовлетворяет всем требованиям для инертных добавок, так и обладает большей удельной поверхностью чем оксиды. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния нанодиазов на транспортные свойства композитов состава $(1-x)MX - xCND$, где MX – ионная соль, CND – нанодиазная инертная добавка. Также в ходе работы были исследованы электрохимические свойства полученных материалов: электрохимическая стабильность методом циклической вольтамперометрии и вклад электронной проводимости методом Хебба – Вагнера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11054-мк).

[1] Shuai, H., Xu, J., & Huang, K. // Coordination Chemistry Reviews. 2020. С. 422.

[2] Иванов-Шиц А. К., Мурин И. В. Ионика твердого тела. // Издательство СПбУ.- 2010. Т.2. 1000 с.

[3] Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. // Изд-во СО РАН. 2008. 254 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ФЕРРОМАГНИТНЫЙ МЕТАЛЛ–МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МАГНИТ

¹Андреева А.Ю., ²Гуляев Д.В., ²Голяшов В.А., ^{2,3}Журавлев К.С.,
⁴Просвирина И.П., ⁵Фокин С.В., ⁵Овчаренко В.И., ^{2,3}Терещенко О.Е.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия

³НГУ, Новосибирск, Россия

⁴ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

⁵МТЦ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: andreeva@niic.nsc.ru

Молекулярные магниты все еще являются относительно новым классом материалов, интересным из-за их потенциального применения в электронных и спинтронных устройствах. Некоторые из этих приложений требуют размещения проводящих материалов на поверхности или создания металлических границ раздела между кристаллом молекулярного магнита и электрической системой регистрации. В данной работе мы сосредоточились на физико-химических свойствах молекулярного магнита из нитроксида никеля $[\text{NiL}_2(\text{EtOH})_2]$, где L - депротонированный нитроксид 4-(3',3',3'-трифторметил-2'-оксопропилиден)-2,2,5,5-тетраметил-3-имидазолин-1-оксил и образование границы раздела между ферромагнитным контактом (Ni) и магнитным кристаллом из нитроксида никеля.

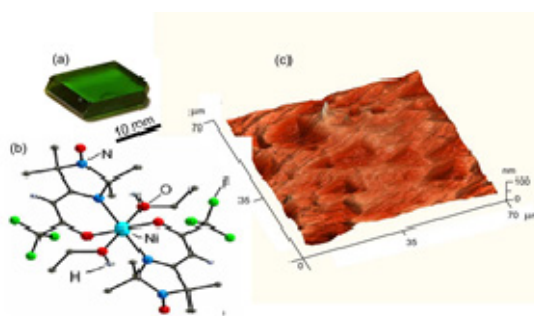


Рис. 1. Изображение монокристалла $[\text{NiL}_2(\text{EtOH})_2]$ размером ~ 10 мм (а), его молекулярный вид (б) и изображение поверхности, полученное методом АСМ (с)

На рис. 1 показано изображение монокристалла $[\text{NiL}_2(\text{EtOH})_2]$ и его молекулярного строительного блока. Для характеристики морфологии поверхности никелевого комплекса использовалась атомно-силовая микроскопия. Этот анализ выявил образование граней треугольной формы на поверхности (010); это типичный поверхностный дефект кристаллов с гексагональной структурой поверхности. Измерение спектров оптического пропускания и анализ спектров фотолюминесценции выявили оптическую запрещенную зону 2.8 эВ и сильную электрон-фононную связь в органическом кристалле.

Химический состав и морфология поверхности ферромагнитного органического кристалла показали образование граней кристалла и гладкую поверхность в макроскопическом масштабе. Нанесение тонкого слоя Ni приводило к образованию однородной пленки и резкой границы раздела с кристаллом нитроксида никеля. Полученные результаты открывают возможности создания спиновых вентилях и спиновых фильтров на основе гетероинтерфейсов (ферромагнитный металл – молекулярный магнитный кристалл).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-12-01047).

ОЦЕНКА ФУНКЦИЙ СОСТОЯНИЯ РЕДКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВИДОВ ПО КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ СПЕКТРАМ

Антонов А. А.
ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия
e-mail: a.antonov@ksc.ru

К настоящему времени открыто множество редких минералов, обладающих интересными функциональными свойствами [1, 2]; с получением их синтетических аналогов открывается возможность практического использования этих свойств. Для оценки условий получения какого-либо соединения с применением термодинамического формализма необходимы значения энтропии его образования и одного из термодинамических потенциалов. Эти функции состояния с высокой точностью могут быть определены по результатам калориметрии в различных её вариациях: адиабатической, в калориметрической бомбе и др., при условии, что количество природного образца, имеющееся в распоряжении исследователя, достаточно для проведения не менее пяти таких измерений (для статистической обработки результатов). Для редких минералов – прототипов функциональных материалов необходим иной способ, ввиду того что доступные их количества едва достаточны для определения состава и установления функциональных свойств.

Предлагаемый алгоритм включает в себя следующие этапы:

1. Представление колебательных спектров, заданных в табличной форме, рядом Фурье при фиксированном значении коэффициента детерминации;
2. Нахождение функции распределения колебаний по частоте путём применения
3. к полученному ряду условия нормировки;
4. Нахождение суммы по состояниям рассматриваемой системы в гармоническом приближении;
5. Нахождение среднего изменения энергии, наблюдаемого при возбуждении колебаний из распределения Гиббса, которое по своему смыслу и есть термодинамический потенциал – энергия Гельмгольца;
6. Нахождение энтропии по формуле Больцмана: разложение в тригонометрический ряд при заданном значении коэффициента детерминации даёт нам интересную возможность определить число гармонических колебаний, необходимое для точного представления сложных колебаний, наблюдаемых в твёрдом теле;
7. Расчёт и оптимизация значения химического сродства рассматриваемой реакции ($A > 0$), которое является функцией параметров состояния, при этом определяются оптимальные значения параметров состояния рассматриваемой химической системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90028) и ФИЦ КНЦ РАН (проект № 0186-2019-0011).

[1]. Victor N. Yakovenchuk, et al Armbrusterite, $K_5Na_6Mn^{3+}Mn^{2+}_{14}[Si_9O_{22}]_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$, a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // American Mineralogist. Vol. 19, 2007. P. 416-423.

[2]. Gregory Y. Ivanyuk et al Goryainovite, Ca_2PO_4Cl , a new mineral from the Stora Sahavaara iron ore deposit (Norrbotten, Sweden) // Taylor and Francis Group, Geologiska Foreningen Stockholm Forhandlingar. Vol. 139, № 1, 2017. P. 75-82.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$

¹Асанова Т.И., ²Федорова Е.А., ¹Асанов И.П., ³Юсенко К.В.,
^{2,4}Герасимов Е.Ю., ¹Коренев С.В.

¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

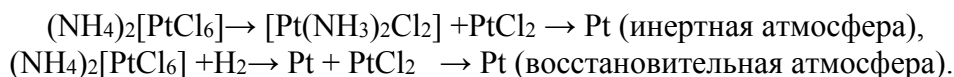
²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*BAM Federal Institute for Materials Research and Testing,
Richard-Willstaetter Str. 11, D-12489 Berlin, Germany*

⁴*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия
e-mail: nti@niic.nsc.ru*

Рентгено-абсорбционное (XAFS) и дифракционное исследование процесса термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ в инертной и восстановительной атмосферах с временным разрешением было проведено с целью изучения механизма термоллиза и процесса нуклеации металлических частиц платины. Последнее дополнительно изучалось *in-situ* просвечивающим электронным микроскопом высокого разрешения (ПЭМ).

Полученные результаты позволяют описать схематично механизм термического разложения $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ следующим образом:



Впервые для данной комплексной соли при разложении в восстановительной атмосфере обнаружен промежуточный продукт, который подобен частицам ядро-оболочка, где ядро – *гик*-Pt, а оболочка – PtCl₂. Благодаря такой структуре промежуточного продукта металлические частицы платины, образующиеся при температурах ~ 300 °С, имеют узкое распределение по размерам (~ 4 нм).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-02-00308а).

ИНИЦИИРОВАНИЕ МАГНИТОУПОРЯДОЧЕННОГО СОСТОЯНИЯ В МАНГАНИТАХ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА И СМЕШАННЫМ СОСТОЯНИЕМ ОКИСЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Базуев Г.В., Тютюнник А.П., Королёв А.В.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: bazuev@ihim.uran.ru

Перспективы создания новых веществ с магнитными, транспортными, оптическими, каталитическими и многими другими свойствами часто могут быть реализованы с применением оксидных соединений переходных металлов. Во многом это объясняется исключительной возможностью получения на базе оксидных перовскитов многочисленных замещенных составов. Среди ферромагнитных манганитов представляют интерес двойные $A_2BB'O_6$ и тройные $A_3BB'B''O_9$ перовскиты, в которых в октапозициях, кроме Mn, находятся 2 или 3 других элемента, например, $La_{0.75}K_{0.25}AMnTiO_6$ ($A = Sr$ или Ba), содержащих Mn в смешанном состоянии окисления Mn^{3+}/Mn^{4+} с ($T_C = 309$ и 217 K) [1]. Из тройных перовскитов привлекает внимание $SrLa_2FeCoSbO_9$ с моноклинной структурой $P2_1/n$, упорядоченным распределением катионов Fe^{3+} , Co^{2+} и Sb^{5+} по позициям и ферромагнитными свойствами с $T_C = 215$ K. Настоящая работа продолжает исследования [2] и посвящена модифицированию состава манганитов с целью инициирования магнитного упорядочения в твердых растворах на основе A_2MnSbO_6 и $ALaMnSbO_6$ ($A = Sr, Ca$). С этой целью нами впервые синтезированы методом электронного допирования (частичного замещения Sr^{2+} и Ca^{2+} на La^{3+}) две группы двойных перовскитов: $A_{2-x}La_xMn^{3+}_{1-x}Mn^{2+}_xSbO_6$ ($x = 0.25, 0.50, 0.67, 0.75$) с Mn^{3+}/Mn^{2+} смешанным состоянием, и $A_{1.5}La_{0.5}Mn_{1+y}Sb_{1-y}O_6$ с Mn^{3+} - Mn^{4+} катионами.

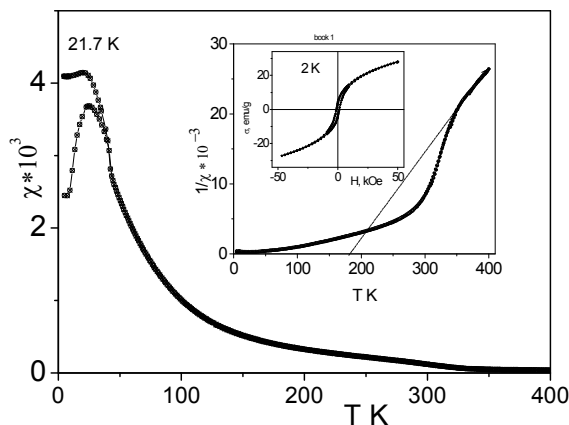


Рис. Результаты измерений магнитной восприимчивости χ и $1/\chi$ и намагниченности σ

Подробно изучено влияние этих соотношений на структуру и возможность возникновения магнитоупорядоченного состояния в полученных манганитах. На рисунке приведены результаты измерений температурной зависимости магнитной восприимчивости χ и $1/\chi$ и намагниченности σ от приложенного магнитного поля H для $Sr_{1.5}La_{0.5}Mn_{1.25}Sb_{0.75}O_6$. Данный состав содержит ферромагнитную фазу с $T_C = 300$ K.

Работа выполнена по плану НИР ИХТТ УрО РАН и при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00671).

[1] Zhang G., Chen H., Gu Z., Zhang P., Zeng T., Huang F. // Inorg. Chem. 201.

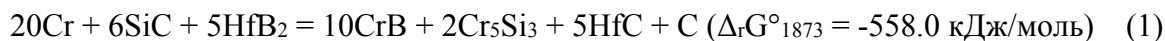
[2] G. V. Bazuev, A.P. Tyutyunnik, A.V. Korolev, N.V. Tarakina et al. // J. Mater. Chem.C, 2019, v.7, p. 285.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ Hf-Cr-Si-C-B

Банных Д.А., Уткин А.В., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: denbannykh@gmail.com

Благодаря высокой температуре плавления компонентов, стойкости к окислению, хорошей теплопроводности, система на основе HfB₂-SiC может использоваться при создании конструкционных материалов, работающих в агрессивной окислительной среде до 2000 °С. Однако формирование плотного материала из этих соединений затруднено из-за высоких температур плавления ее компонентов. Одним из немногих способов снижения температуры спекания является введение реакционного спекающего компонента. Для систем, содержащих SiC, таким реакционным компонентом, образующим жидкую фазу, является металлический хром, так как при температуре 1600 °С в системе Cr-Si-C существует область жидкой фазы на основе Cr₅Si₃C_x в широком интервале концентраций, которая может способствовать эффективному спеканию [1]. Ввиду ограниченности данных для жидких фаз, провести термодинамическое моделирование рассматриваемой Hf-Cr-Si-C-B системы для предсказания конечного состава материала и химических превращений в процессе термообработки не представляется возможным, а экспериментальные данные по фазообразованию крайне ограничены. Целью данной работы являлось теоретическое и экспериментальное исследование фазообразования в системе HfB₂-SiC-Cr при 1600 °С.

Были проведены термодинамические расчеты наиболее вероятных реакций в системе Hf-Cr-Si-C-B с участием твёрдых веществ в интервале температур 1300 – 1900 К на основе данных [2]. Установлено, что в ходе твердофазного взаимодействия в системе возможно протекание суммарной реакции:



Для проверки предположения были получены керамические образцы путем холодного одноосного прессования смесей HfB₂-SiC-Cr различного состава с дальнейшей термообработкой при 1600 °С. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии в сочетании с элементным составом изучено влияние хрома на микроструктуру и фазовый состав полученной керамики. Было установлено, что в образцах после термообработки отсутствует фаза металлического хрома и присутствует ряд новых фаз HfC, CrB и Cr₅Si₃C_{0.5}. Содержание хрома в мольном соотношении SiC:Cr (1:2) позволило добиться относительной плотности 91 ± 3 %. С помощью высокотемпературного ДТА было установлено образование промежуточной жидкой фазы (1490 ± 20 °С) и ее кристаллизация при термообработке. На основании количественного РФА продуктов реакции было установлено, что при активном расходовании хрома действительно возможна реакция 1. Углерод в ходе реакции растворяется в Cr₅Si₃ с образованием твердого раствора Cr₅Si₃C_{0.5}.

Результаты экспериментального изучения системы HfB₂-SiC-Cr хорошо согласуются с результатами термодинамического расчёта наиболее вероятных реакций.

Работа частично финансирована грантом РФФИ «МК» № 18-29-17013.

1. Karyasa I.W., Walter D. Solid State Reactions in the Cr-Si-C System // Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. Vol. 630, № 11. P. 1733–1733.
2. Dr. Binnewies M., Dr. Milke E. Thermochemical Data of Elements and Compounds. Wiley-VCH; 2nd, Revised and Extended Edition (December 3, 2002), 2002. 936 p.

ПЛОТНАЯ КЕРАМИКА ИЗ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

¹Беляев И.М., ¹Истомин П.В., ¹Истомина Е.И., ²Лысенков А.С.
¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия
²ИМЕТ РАН, Москва, Россия
e-mail: 987ilya@gmail.com

Тугоплавкие карбиды переходных металлов 4-5 групп (TiC, ZrC, TaC) и их твердые растворы благодаря высоким температурам плавления рассматриваются как перспективные материалы для работы в условиях экстремально высоких температур, например, в ракетостроении и авиастроении.

Для получения высокоплотной беспористой керамики на основе этих тугоплавких карбидов используют методы горячего прессования или искрового плазменного спекания при температурах 2000–2300 °С и прикладываемом давлении 30–40 МПа. С целью снижения параметров термобарического воздействия и улучшения спекания порошков тугоплавких карбидов применяют спекающие добавки, которые традиционно вводят в материал в виде порошков. В качестве спекающих добавок наиболее часто используют кремний Si и кремнийсодержащие соединения (TaSi₂, MoSi₂, SiC). Для повышения спекаемости порошков тугоплавких карбидов мы предлагаем применить альтернативный подход, основанный на химическом модифицировании поверхности частиц карбидов. Химическое модифицирование заключается в предварительном силицировании порошков в газовой атмосфере монооксида кремния SiO.

В представленной работе мы исследовали высокотемпературное силицирование порошков карбидов ZrC, TaC, (Ti,Zr)C, (Ti,Ta)C в газовой атмосфере SiO. Силицирование проводили в лабораторном реакторе, состоящем из последовательно поставленных друг на друга неглубоких корундовых тиглей. Реакционным источником газа SiO являлась эквимольная смесь порошков Si и SiO₂. Термообработку образцов проводили в вакуумной печи при непрерывной откачке газообразных продуктов при 1400 °С в течение 1–2 часа. Было установлено, что основными продуктами такого силицирования являются силициды, которые формируются на поверхности частиц соответствующих карбидов. Полученные образцы с различным содержанием силицидных фаз спекали методом одноосного горячего прессования под давлением 30 МПа при температуре 1900 °С. Для полученных образцов керамики проанализирован фазовый состав, микроструктура, динамика спекания и уплотнения в ходе горячего прессования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-08-00131).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ СТАБИЛЬНОСТИ ПОПУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ

¹Борисов С.В., ¹Магарилл С.А., ²Первухина Н.В.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: borisov@niic.nsc.ru

Значительная часть кристаллических материалов имеет высокосимметричную структуру, поскольку именно симметрия обеспечивает необходимую стабильность материала. Главная составляющая симметрии – симметрия трансляционная – создается комплексом стоячих упругих плоских волн, в которые при кристаллизации трансформируются движения материальных частиц-атомов. При этом все многообразие состояний частиц кристаллизующейся фазы сводится к их конфигурации в объеме V_0 элементарной ячейки. Локальные элементы симметрии – зеркальные плоскости, поворотные оси – сокращают этот объем до «информационной ячейки» с фундаментальным объемом $V^* = V_0/M$ (M – порядок (кратность) пространственной группы симметрии структуры). Все эти процессы означают потерю материальными частицами индивидуальных степеней свободы с выделением энергии этих степеней свободы в форме теплоты кристаллизации. Оставшиеся у структуры степени свободы атомов целесообразно характеризовать параметром S – отношением числа нефиксированных симметрией координат базисных атомов ns к числу атомов в примитивной ячейке np : $S = ns/np$.

Имеются две предельные по симметрии, а значит, и по стабильности, конфигурации атомов: кубическая $Fm\bar{3}m$ с $M=198$ и гексагональная $P6/mmm$ с $M=24$. В зависимости от атомного состава, размеров атомов, наличия химически прочных атомных группировок – темплатов, сохраняющихся при кристаллизации, кристаллизующееся вещество укладывается в пространственный трафарет (шаблон) с максимально высокой для него симметрией. Энергетический выигрыш от симметрии может перекрывать несоответствие стехиометрии этому трафарету: образуются вакансии в отдельных позициях, некоторые из них заполняются двумя и более сортами атомов и т.п.

Реализация в структуре определенного трафарета зависит от локальной симметрии стабильных атомных группировок, имеющих в кристаллизующейся фазе. Так, чтобы получить гексагональную симметрию, желателен темплат с тройной осью и перпендикулярной к ней зеркальной плоскостью симметрии. Он будет блокировать образование более стабильной кубической структуры.

Популярные в природе и среди синтезированных материалов структурные типы – шпинель, гранат, корунд, турмалин и др. – демонстрируют тенденцию к достижению максимальной симметрии для своих составов.

[1] Borisov S.V., Magarill S.A., Pervukhina N.V. // J. Struct. Chem., 2019. V. 60, N8. P. 1243-1271.

[2] Борисов С.В., Первухина Н.В., Магарилл С.А. // Кристаллография. 2020. (в печати).

**АНОМАЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА:
ЗАМЕДЛЕННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ, ФОТОПЕРЕНОС ПРОТОНА
И НАРУШЕНИЕ ПРАВИЛА КАШИ**

¹Бушуев М.Б., ¹Виноградова К.А., ¹Берёзин А.С.,
²Николаенкова Е.Б. ²Кривопапов В.П.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: bushuev@niic.nsc.ru

Проблема управления путями релаксации системы из возбуждённых состояний и понимание механизмов этих процессов является одним из главных вызовов в современной химии и науке о материалах. Её решение важно для синтеза «умных» флуорофоров, демонстрирующих чувствительность эмиссии к внешним воздействиям.

Нами получены первые представители принципиально нового класса люминесцирующих соединений – комплексов цинка(II) с N,N-хелатообразующими производными 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пириимидина (HL), имеющих короткую внутримолекулярную водородную связь O–H···N (O···N ≈ 2.6 Å) (Рис. 1) и демонстрирующих люминесцентный отклик на изменение длины волны возбуждающего света (Рис. 1), что не имеет прецедентов для комплексов цинка(II). Такие люминесцентные свойства связаны с процессами фотопереноса протона, замедленной флуоресценции и нарушения правила Каши [1]. Соединения, нарушающие правило Каши, используют высоколежащие возбуждённые состояния для эмиссии или фотохимических реакций.

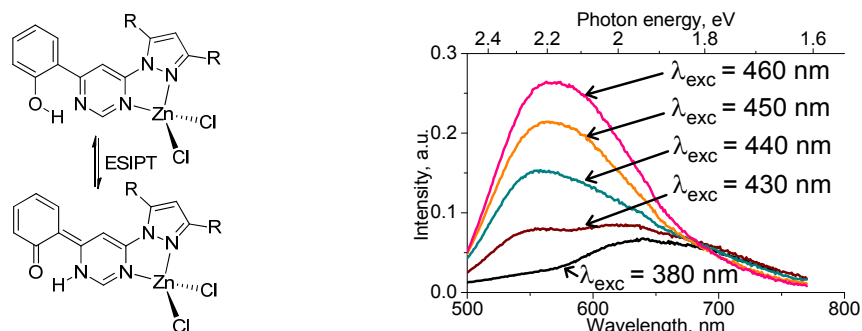


Рис. 1. Перенос протона в комплексах цинка(II) с производными 4-(1H-пиразол-1-ил)-6-(2-гидроксифенил)пириимидина (слева). Эмиссия комплекса [Zn(HL)Cl₂] (R = Me) как функция энергии возбуждения (справа).

Комбинация таких процессов, как фотоперенос протона, замедленная флуоресценция и нарушение правила Каши обнаружена впервые. Это открывает новые возможности для синтеза новых типов «умных» флуорофоров, обладающих повышенным откликом на изменение внешних условий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области (грант № 18-43-540016 p_a).

[1] Berezin A.S., Vinogradova K.A., Krivopalov V.P., Nikolaenkova E.B., Plyusnin V.F., Kupryakov A.S., Pervukhina N.V., Naumov D.Y., Bushuev M.B. Excitation-wavelength-dependent emission and delayed fluorescence in a proton transfer system // Chem. – Eur. J. 2018. V. 24. P. 12790-12795.

**ПЛАВЛЕНИЕ В ОБЛАСТИ МЕЖЧАСТИЧНЫХ КОНТАКТОВ
ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ СПЕКАНИИ:
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ TiC-Cu**

^{1,2}Видюк Т.М., ^{1,3,4}Дудина Д.В., ^{1,4}Корчагин М.А.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИТПМ СО РАН, Новосибирск, Россия

³ИГиЛ СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴НГТУ, Новосибирск, Россия

e-mail: vidyuk@itam.nsc.ru

Электроискровое спекание (ЭИС) является перспективным методом консолидации порошков для создания объемных материалов. Эффекты, которые могут наблюдаться при протекании электрического тока через образец при ЭИС, такие как перегрев и плавление на межчастичных контактах, активно обсуждаются в литературе.

В данной работе обнаружены свидетельства образования расплава в области межчастичных контактов при ЭИС композитов TiC-Cu. Реакционные смеси Ti-C-3Cu были механически обработаны в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице (3–10 мин). При увеличении продолжительности механообработки распределение компонентов в образующихся агломератах становится более равномерным. Кроме того, изменяется форма агломератов: частицы в форме пластинок преобладают в образцах, обработанных в течение 3 мин, и практически отсутствуют после 10 мин обработки. Механически обработанные смеси спекали в установке ЭИС при 700–980 °С. В полученных композитах присутствуют медь и карбид титана. Было установлено, что TiC образуется уже при нагреве до 700 °С, как в порошковой смеси после 3 мин, так и в смеси после 10 мин механообработки. В этих композитах не было обнаружено следов межчастичного плавления. Из рентгенограмм композитов можно заключить, что размер кристаллитов TiC в композитах, спеченных при 700 °С, меньше, чем в композитах, спеченных при 900–980 °С. В микроструктуре композитов, полученных ЭИС при 900–980 °С различимы два вида областей: композиционные области, обогащенные частицами TiC и области, обогащенные медью и практически свободные от частиц TiC. При спекании порошковой смеси, обработанной 3 мин, формирование областей, обогащенных медью, в объеме агломератов связано с недостаточным перемешиванием компонентов при механической обработке и диффузией титана к частицам углерода при спекании. После ЭИС смеси, обработанной 10 мин, области, обогащенные медью, располагаются строго между агломератами. Из фрактограмм композитов следует, что при спекании образуется расплав, который заполняет промежутки между агломератами. Форма частиц, приобретенная при механообработке, по-видимому, оказывает влияние на процессы, происходящие на межчастичных контактах при ЭИС. Частицы с большим соотношением ширины к длине проявляют более высокую склонность к плавлению на контактах. Поскольку площадь межчастичного контакта между равноосными частицами мала, контактное сопротивление в этом случае оказывается высоким, что приводит к локальному нагреву (выше температуры плавления меди) при протекании электрического тока через контакт. Упрочнение материала включениями TiC играет ключевую роль в сохранении малых площадей первоначального контакта между частицами за счет предотвращения пластического течения агломератов при высоких температурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-33-90035.

**КОМПЛЕКСЫ ГАЛОГЕНИДОВ ЦИНКА(II)
С ПРОИЗВОДНЫМИ 1-ГИДРОКСИИМИДАЗОЛА:
СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИСТЕМ
С ФОТОПЕРЕНОСОМ ПРОТОНА**

¹Виноградова К.А., ¹Берёзин А.С., ²Николаенкова Е.Б., ²Тихонов А.Я.,
³Плюснин В.Ф., ¹Наумов Д.Ю., ¹Первухина Н.В., ¹Бушуев М.Б.
¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²ННХ СО РАН, Новосибирск, Россия
³ИХКГ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: kiossarin@mail.ru

Молекулы, в которых присутствует короткая внутримолекулярная водородная связь, могут демонстрировать перенос протона при возбуждении (Excites state proton transfer, ESPT). Наличие этого процесса при возбуждении может приводить к различным интересным эффектам у люминесцирующих молекул – большому стоксов сдвигу фотолюминесценции (ФЛ), двойной эмиссии и/или эмиссии с нарушением правила Каши. Комбинация тяжёлого атома цинка с содержащим короткую водородную связь 4-(3,5-диметил-1*H*-пиразол-1-ил)-6-(2-гидрокси-фенил)пиримидином (HL) – синтез комплекса [ZnHLCl₂] – приводит к появлению эмиссии, зависящей от энергии возбуждения: красная эмиссия при возбуждении длинами волн в диапазоне 240–390 нм и жёлтая – при возбуждении выше 390 нм [1].

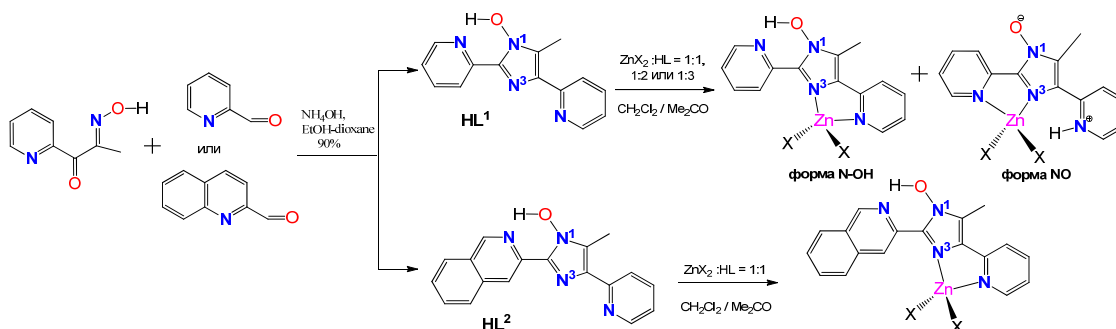


Рис. 1. Синтез соединений HL¹, HL² и комплексов цинка(II)

Гидроксиимидазолы могут быть использованы для синтеза координационных соединений способных демонстрировать ESPT. N–OH группа имидазольного цикла может быть задействована в образовании короткой внутримолекулярной водородной связи, а атом N³ имидазольного цикла использован для координации к атому металла. По реакции конденсации монооксима дикетона с 2-хинолинкарбальдегидом или 2-хинолинкарбальдегидом синтезированы два производных гидроксиимидазола, HL¹ и HL², соответственно (рис. 1). Взаимодействием HLⁿ и соответствующих солей цинка(II) в органических средах получены комплексы состава [ZnHLⁿX₂] (n = 1, 2; X = Cl, Br, I). По данным РСА соединения HLⁿ и комплексы [ZnHL²X₂] находится в форме N–OH, фазы комплексов [ZnHL¹X₂] наряду с формой N–OH содержат небольшой процент N→O формы (рис. 1), количество которой зависит от галогенид-иона. Соединения HLⁿ и комплексы Zn(II) в твёрдом состоянии при разных температурах демонстрируют фотолюминесценцию в области 500-600 нм с очень короткими временами жизни (~100 ps). Комплексы [ZnHLⁿI₂] обладают эмиссией, сильно зависящей от энергии возбуждения при 77 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области (грант №18-43-540016 p_a).

[1] A.S. Berezin, K. A. Vinogradova et al. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 12790.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ ИРИДИЙ – КАРБИД КРЕМНИЯ

Голосов М.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: m.a.golosov@gmail.com

Карбид кремния является одним из основных компонентов современных конструкционных высокотемпературных материалов, таких как C_f -SiC, SiC_f-SiC композитов, используемых в двигательных установках аэрокосмической техники. Он обладает долговременной стабильностью при работе в окислительных средах при температурах вплоть до 1600 °С [1]. Однако необходимость дальнейшего повышения тепловых потоков и рабочих температур предъявляет принципиально новые требования к соответствующим конструкционным материалам. Разработка нового подхода к созданию сверхвысокотемпературных покрытий и материалов привела к появлению нового направления, связанного с использованием иридия и иридийсодержащих соединений в конструкционных материалах, содержащих одновременно и карбид кремния [2]. Литературные данные о системе Ir-SiC весьма малочисленны и противоречивы. Целью работы является физико-химическое исследование фазообразования в системе Ir-SiC.

Для достижения цели были приготовлены и обработаны при температурах от 1000 до 1900 °С смеси порошка иридия и различных порошков карбида кремния, отличающихся размером частиц и модификацией SiC, в различных мольных соотношениях. Для детального изучения этого взаимодействия были проведены модельные эксперименты с диффузионными парами Ir-SiC. Полученные продукты были изучены комплексом физико-химических методов исследования.

Установлено, что фазовый состав продуктов зависит от целого ряда параметров: не только от температуры обработки, но и соотношения исходных компонентов, также от размера зерен и содержания кислородных примесей в порошках. Термодинамические расчеты показали, что в области твердофазного взаимодействия ($T < 1400$ °С) возможно образование всех известных силицидов с содержанием иридия более 50 ат. % (Ir_3Si , Ir_2Si , Ir_3Si_2 и $IrSi$). Экспериментально установлено, что в области твердофазного взаимодействия образуются силициды Ir_3Si , Ir_2Si , Ir_3Si_2 и $IrSi$ причем для одинаковых температур реакция иридия с мелкозернистым карбидом кремния проходит полнее, чем с крупнозернистым. Кислородные примеси в порошке SiC тормозят реакцию. Силицид Ir_2Si впервые обнаружен в продуктах реакции иридия с SiC. В ходе реакции иридия с карбидом кремния выделяется углерод, который с ростом температуры реакции графитизируется, что подтверждают данные КР спектроскопии. При температурах выше 1400 °С механизм реакции иридия с карбидом кремния меняется. Взаимодействие в области температур 1500 – 1900 °С происходит через образование промежуточной жидкой фазы различного состава, которая кристаллизуется в силициды иридия Ir_3Si , Ir_2Si , Ir_3Si_2 и $IrSi$. Выделяющийся при этом углерод не диффундирует в жидкость, а располагается в слоях, близких к исходному карбиду кремния. Силицидов иридия с содержанием Si > 50 ат. % и тройных соединений Ir-Si-C при данных условиях обнаружить не удалось.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-17013)

- [1] Cardarelli F. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference. 2nd ed. London: Springer-Verlag, 2008.
[2] Norman J.H., Staley H.G., Bell W.E. Mass Spectrometric Study of Gaseous Oxides of Iridium // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 42, № 3. P. 1123–1124.

МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИДА ЖЕЛЕЗА, МОДИФИЦИРОВАННОГО α -ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

¹Григорьева Т.Ф.*, ²Киселева Т.Ю., ³Петрова С.А., ⁴Талако Т.Л.,
¹Восмериков С.В., ¹Удалова Т.А., ¹Девяткина Е.Т., ⁵Sangaa D., ¹Ляхов Н.З.

¹*ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия*

²*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

³*ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

⁴*ИИПМ НАНБ, Минск, Беларусь*

⁵*Institute of Physics and Technology, Mongolian AS, Ulaanbaatar, Mongolia*

*e-mail: grig@solid.nsc.ru

Основная часть современных жаростойких сталей и сплавов – это материалы, формирующие при окислении на своей поверхности сплошную защитную оксидную пленку на основе Al_2O_3 . Благодаря высокому содержанию алюминия, потенциально перспективными жаростойкими материалами являются алюминиды железа.

Прочность алюминидов железа, являющихся хорошими конструкционными материалами, уменьшается при температурах выше $600\text{ }^\circ\text{C}$, когда коррозионная стойкость все еще высока. Чтобы повысить стойкость материала к высокотемпературной ползучести, используются керамические частицы в качестве упрочнителя. Одним из методов получения таких композиционных материалов является механохимический синтез, наиболее эффективный для высокоэнергетических систем.

Различными методами (рентгенофазовый анализ, мессбауэровская и ИК-спектроскопия) изучены продукты механохимического восстановления оксида железа алюминием. Показано, что при стехиометрическом соотношении компонентов продуктами реакции являются α -Fe ($\sim 50\%$), α - Al_2O_3 ($\sim 28\%$) и шпинель ($\sim 20\%$). Цель работы – избежать образования шпинели и обеспечить формирование интерметаллического соединения FeAl в качестве основной фазы. Для достижения этой цели в реакционную смесь необходимо ввести избыток Al, который может взаимодействовать с восстановленным железом. Однако при введении избыточного металла механохимическая реакция замедляется (вплоть до полной остановки) вследствие изменения режимов теплоотвода и уменьшения контактной поверхности между исходными реагентами.

При увеличении содержания металла-восстановителя в исходной смеси в 2 раза по сравнению со стехиометрическим процесс механохимического восстановления идет несколько быстрее, α - Fe_2O_3 почти весь расходуется уже за 40 с механической активации (МА). Большая часть восстановленного железа взаимодействует с избыточным алюминием с формированием основной интерметаллической фазы FeAl. МА в течение 2 мин приводит к исчезновению в продуктах реакции сложных оксидов.

При трехкратном избытке алюминия в исходной смеси заметно уменьшается скорость механохимического восстановления. Мессбауэровские и рентгеноструктурные исследования показали, что в процессе МА такой смеси идет частичное восстановление α - Fe_2O_3 , появляются Fe_3O_4 и шпинель.

Таким образом, сформировать алюминид железа, модифицированный оксидом алюминия и избежать образования нежелательной промежуточной фазы шпинели возможно при механохимическом восстановлении оксида железа двукратным избытком алюминия в заданных режимах МА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-52-000043 Монг_т.

СМЕШАННЫЕ ОКСИДНЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДАВЛЕНИЯ

^{1,2}Петрушина М.Ю., ¹Губанов А.И.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НГУ, Новосибирск, Россия
e-mail: mapet1003@mail.ru

Система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) обладает уникальным свойством – отрицательным тепловым расширением, то есть материал сжимается при нагревании [1]. Основное применение $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) находит в технологии производства композиционных материалов в качестве компенсатора теплового расширения для создания прецизионных изделий с заданным коэффициентом термического расширения, характеризующее расширение материала под действием температурных воздействий. В качестве матрицы могут выступать ряд материалов, среди которых керамика, металл, полимер. На сегодняшний день успешно изучены свойства системы под воздействием температуры, однако исследований системы под воздействием давления крайне мало [2]. Данные исследования крайне важны, например, для строительства нефтяных магистральных трубопроводов высокого давления, где существует проблема увеличения в размере деталей арматуры в результате термоциклов, что в большинстве случаев приводит к преждевременному износу изделий и снижению энергоэффективности. Таким образом, целью данной работы является исследование поведения системы твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием высокого давления для определения возможных фазовых переходов.

В рамках работы успешно проведен синтез кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) посредством гидротермального метода получения прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH) \times 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$). Определение фаз высокого давления системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) осуществлялось с использованием угловой дисперсионной дифракции на ячейках с мембранно-управляемой алмазной наковальней с кюветами по 600 мкм. Эксперименты проводились при давлении до 10 ГПа с последующей декомпрессией. Обработка полученных данных проведена с помощью программного обеспечения Diortas (удаление артефактов с рентгенограмм) и Topas Academic (идентификация фаз, расчет параметров элементарной ячейки для каждой фазы).

В результате установлено, что для образца $ZrWMoO_8$ ожидаемый фазовый переход из кубической в ромбическую фазу не обнаружен. Повышение давления инициировало аморфизацию образца при 2.2 ГПа. Также наблюдалось изменение в образце $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_8$ от кубической до ромбической фазы при 1.38 ГПа. Аморфизация образца, наступившая при давлении 8 ГПа, была необратимой во время декомпрессии. Полученные данные представляют особую важность при создании композитов, которые планируется эксплуатировать в условиях экстремальных температур и давлений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90041).

[1] Ahmad, M., Lindley, K. and Akinc, M. Hydrothermal Synthesis of $ZrW_{2-\delta}Mo_\delta O_8$ ($\delta=0-0.91$) and its $\alpha \rightarrow \beta$ Transformation // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. V.94, № 8, P. 2619-2624.

[2] Petrushina M. Y. et al. Preparation of $Zr(Mo,W)_2O_8$ with a larger negative thermal expansion by controlling the thermal decomposition of $Zr(Mo,W)_2(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ //Scientific reports. 2018. V. 8. №. 1. P. 5337.

**КОМПЛЕКС С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ
ФОТОПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА
КАК ВНУТРЕННИЙ СЕНСИБИЛИЗАТОР
СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ**

¹Деревянко Д.И., ^{1,2}Шелковников В.В., ³Ковальский В.Ю.,
^{3,4}Зильберберг И.Л., ^{1,2}Алиев С.И., ¹Орлова Н.А., ⁵Угожаев В.Д.

¹НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГТУ, Новосибирск, Россия

³ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴НГУ, Новосибирск, Россия

⁵ИАиЭ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: Derevyanko@nioch.nsc.ru

Показано, что между компонентами фотополимерного материала: тетраакрилатным мономером, синтезированным на основе дигидроксидифенилсульфида, и фотоинициатором, на основе соли сульфония, синтезированной на основе тиоксантен-9-она образуется fotocувствительный комплекс с переносом заряда (КПЗ). Поглощение сформированного КПЗ лежит в синей области видимого спектра, за пределами поглощения исходных компонент. Выявлена возможность проведения лазерной записи микроструктур в гибридном фотополимерном материале с использованием поглощения КПЗ на длине волны $\lambda = 473$ нм.

Молекулярный состав КПЗ в соотношении 1:1 был подтвержден с помощью метода вариаций Джоба. Модифицированное уравнение Беннеши-Гильдебрандта было использовано для расчета коэффициентов экстинкции ($\epsilon_{425} = 33,5$, $\epsilon_{457} = 15,5$, $\epsilon_{473} = 9,5$ л/моль·см) и константы образования КПЗ ($K_{CT(278K)} = 17,6-5,765$ л/моль в интервале температур 278–333 К. Термодинамические параметры образования КПЗ (энтальпия ($\Delta_f H = -15,63$ кДж/моль), энтропия ($\Delta_f S^\circ = -32,6$ Дж/моль) и энергия Гиббса ($\Delta_f G^\circ = -6,63$ кДж/моль)) были рассчитаны с использованием уравнения Вант-Гоффа. Эти результаты указывают на то, что образование КПЗ является экзотермической реакцией, а сам комплекс слабым.

Оптимизация геометрии проводилась на уровне UB3LYP/6-311G, реализованном в программном комплексе Gaussian 09. Возбуждение переноса заряда моделировалось с помощью TDDFT. Геометрия модельного комплекса КПЗ была оптимизирована путем поиска структуры с наименьшей энергией. Этот анализ включал длины связей, углы связей, молекулярные карты электростатического потенциала, характеристику важных пограничных молекулярных орбитальных поверхностей КПЗ и сравнение распределения атомных зарядов на доноре, акцепторе и КПЗ по Малликену. Реактивные параметры акцептора и донора рассчитывались по энергиям высшей заполненной молекулярной орбитали и низшей незаполненной молекулярной орбитали. Полученные результаты подтверждают, что соль сульфония действует как акцептор, в то время как акрилатный мономер является донором электронов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00226).

СПИН-КРОССОВЕР В КОМПЛЕКСАХ Fe(II) С 2,6-БИС(БЕНЗИМИДАЗОЛ-2-ИЛ)ПИРИДИНОМ

¹Иванова А.Д., ¹Коротаев Е.В., ^{1,2}Комаров В.Ю., ¹Варнек В.А.,
¹Шелудякова Л.А., ^{1,2}Лавренова Л.Г.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НГУ, Новосибирск, Россия
e-mail: ivanova@niic.nsc.ru

Координационные соединения 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 , в которых наблюдается спин-кроссовер (СКО) являются перспективными материалами для создания систем записи и хранения информации. Синтез и исследование новых комплексов, обладающих СКО, имеют значение как для дальнейшего развития теории этого интересного явления, так и для практического использования [1–3].

Разработаны методики синтеза новых комплексов железа(II) и никеля(II) с 2,6-бис(2-бензимидазолил)пиридином (L) состава $[\text{FeL}_2]\text{Br}_2$ (**1**), $[\text{FeL}_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{FeL}_2](\text{C}_2\text{N}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $[\text{FeL}_2]\text{V}_{10}\text{H}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**), $[\text{FeL}_2]\text{V}_{12}\text{H}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{NiL}_2]\text{Br}_2 \cdot 1,23\text{H}_2\text{O} \cdot 3,33\text{EtOH}$ (**6**). Соединения идентифицированы и исследованы с помощью методов элементного анализа, электронной (спектры диффузного отражения), мессбауэровской и ИК-спектроскопии, РФА, статической магнитной восприимчивости. Комплексы имеют октаэдрическое строение, координационный узел MN_6 . Методом РСА определена структура комплекса **6**.

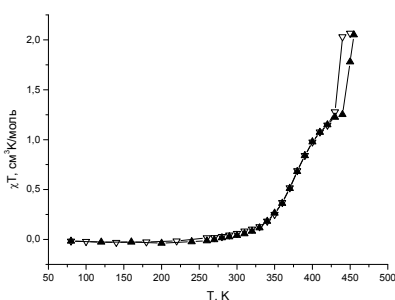


Рис. 1. Зависимость $\chi T(T)$ для комплекса **1**

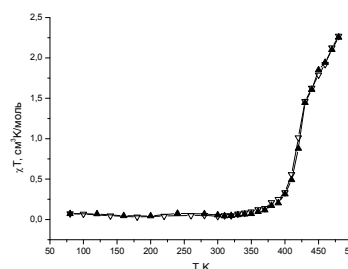


Рис. 2. Зависимость $\chi T(T)$ для комплекса **4**

Магнетохимическое исследование комплексов железа(II) **1–5** в интервале температур 80–520 К показало, что в данных соединениях наблюдается спин-кроссовер $^1\text{A}_1 \leftrightarrow ^5\text{T}_2$ с разным количеством ступеней на кривых зависимости $\chi T(T)$. По данным статической магнитной восприимчивости в комплексе **1** (рис. 1) наблюдается двухступенчатый спин-кроссовер, температуры прямого перехода (при нагревании): $T_{c1\uparrow} = 370$ К, $T_{c2\uparrow} = 453$ К; обратного (при охлаждении): $T_{c1\downarrow} = 367$ К, $T_{c2\downarrow} = 434$ К. В комплексе **4** спин-кроссовер одноступенчатый (рис. 2), температуры прямого и обратного переходов составляют 419 К и 416 К, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-53-00006 Бел_а).

- [1] M.A. Halcrow. *Spin-Crossover Materials Properties and Applications*, Wiley&Sons Ltd., UK, **2013**, 562 p.
[2] L.G. Lavrenova, O.G. Shakirova, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2013**, 670.
[3] Л.Г. Лавренова, Известия АН, сер. хим., **2018**, № 7, 1142.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-МАГНИЕВОГО ФОСФАТА

¹Калинкин М.О., ¹Келлерман Д.Г., ¹Тютюник А.П.,
¹Медведева Н.И., ²Абашев Р.М., ²Сюрдо А.И.
¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
²ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: kalinkin@ihim.uran.ru

Литий-магниевый фосфат относится к классу оливинов. Благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн химической и термической стабильности он является перспективной оптической матрицей. Такие матрицы необходимы для создания устройств оптической дозиметрии.

LiMgPO_4 имеет структуру островного типа, в которой атомы фосфора находятся в тетраэдрическом окружении и соединяются между собой связями O-Me-O , а литий и магний располагаются в октаэдрах. В структуре такого типа возможно гетеровалентное замещение как по литиевой, так и по магниевой подрешетке. В работе это показано на примере литий-магниевый фосфата, допированного In^{3+} . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что в зависимости от концентрации индия изменяется его положение в структуре, при этом образуются вакансии в различных металлических подрешетках. Кроме того, первопринципные расчёты показали, что возможно образование антисайт дефектов. Методом термостимулированной люминесценции изучено влияние положения индия и способа зарядовой компенсации на дозиметрические характеристики LiMgPO_4 (Рис.1).

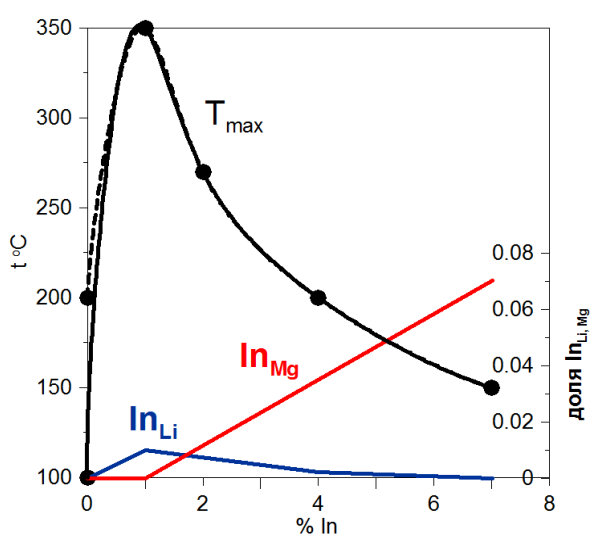


Рис. 1. Максимум ТЛ
и заполнение катионных позиций индием

Интенсивность термолюминесценции чистого литий-магниевый фосфата допированного индием недостаточна для его практического применения. Для использования LiMgPO_4 в дозиметрии его необходимо активировать редкоземельным элементом. В данной работе литий-магниевый фосфат был допирован трехвалентными ионами тербия и эрбия. При введении РЗ он занимает позиции лития, при этом зарядовая компенсация осуществляется за счет образования двух литиевых вакансий. В работе показано, что дозиметрические характеристики фосфата, допированного тербием и эрбием сопоставимы с таковыми для серийно выпускаемого аниондефицитного корунда или TLD-500.

Методом рентгенолюминесценции установлено, что существенную роль в дозиметрических характеристиках играет не только ион активатор, но и дефекты, которые создаются при его введении. Высказано предположение о том, что ловушками при ионизирующем облучении являются вакансии лития, которые создаются при введении трехвалентных ионов в решетку литий-магниевый фосфата и кислородные вакансии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00093 –а).

InBaCo₄O_{7+x} - ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЯ

Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Комаров В.Ю., Лавров А.Н.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: mkamen@niic.nsc.ru

Сложные оксиды кобальта состава $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ ($R114$, R – РЗЭ, Y) структурного типа сведенборгита [1] представляют интерес в качестве функциональных материалов благодаря способности к обратимому изменению содержания кислорода в широком диапазоне $0 < x < 1.5$ при низких температурах ~ 300 °С [2]. Все соединения $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ с разными R при температуре $T > 100$ °С характеризуются гексагональной $P6_3mc$ (или тригональной $P31c$) ячейкой. Структура $R\text{BaCo}_4\text{O}_7$ представляет собой трехмерный каркас соединенных вершинами тетраэдров CoO_4 , образующих два вида слоев – с треугольной решеткой и с решеткой Кагомэ, чередующихся вдоль оси c . Устойчивость гексагональной структуры и кислород-обменные свойства этих соединений в существенной мере определяются соотношением размеров R катиона и трехмерной сетки CoO_4 тетраэдров. К настоящему времени синтезированы и подробно исследованы изоморфные соединения $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ в диапазоне изменения ионных радиусов от Dy^{3+} ($r = 0.912 \text{ \AA}$) до Lu^{3+} ($r = 0.86 \text{ \AA}$). Кобальтаты $R\text{BaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с мелкими октаэдрическими катионами $R = \text{In}^{3+}$ ($r = 0.8 \text{ \AA}$), Sc ($r = 0.745 \text{ \AA}$) остаются мало изученными, хотя для понимания кристаллохимической роли октаэдрического катиона необходимость в этих данных очевидна.

В настоящей работе исследована система In-Ba-Co-O (1:1:4:7) и показано, что химическая индивидуальность катиона In существенно влияет на механизм образования, структуру и физико-химические свойства 114 кобальтатов.

Процесс образования фазы $R114_{\text{hex}}$ ($R = \text{In}$) отличается от наблюдавшегося в системах с редкоземельными катионами ($R = \text{Dy-Lu}$): на промежуточном этапе при 1000 °С образуется сведенборгитоподобная фаза состава 114 с дефектной кубической структурой ($\text{In}114_{\text{cub}}$) стабильная в узком интервале температур, а затем при более высокой температуре 1100 °С формируется гексагональная структура. Примечательно, что кобальтаты 114 с кубической структурой до настоящего времени не были известны.

Проведена комплексная аттестация (XRD, SEM, EDS, DSC, кислородный обмен) фаз с гексагональной ($\text{In}114_{\text{hex}}$, $P6_3mc$, $a = 6.2144 \text{ \AA}$, $c = 10.135 \text{ \AA}$) и кубической ($\text{In}114_{\text{cub}}$, $F-43m$, $a = 8.77 \text{ \AA}$) структурой. Было обнаружено, что состояние образцов $\text{InBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ с высоким содержанием кислорода $x \approx 1.5$ является существенно более устойчивым, чем у всех известных изоструктурных кобальтатов с большими ионами РЗЭ, и, соответственно, их низкотемпературный кислородный обмен приобретает в значительной мере необратимый характер. Сравнительный анализ гексагональной и кубической фаз $\text{InBaCo}_4\text{O}_{7+x}$ между собой показал, что возможности адаптации кубического типа структуры к избыточному кислороду существенно меньше, что приводит к замедлению кислородного обмена и значительному уменьшению доступного интервала содержаний кислорода.

[1] Valldor M. // Solid State Sci. 2004. V. 6, P. 251-266.

[2] Алексеев А.В., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н., Подберезская Н.В., Смоленцев А.И., Шмаков А.Н. // Изв. РАН. Сер. физическая, 2013. Т.77, С.173-176.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ti_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$

^{1,2}Катаманин И.Н., ¹Яковлева Г.Е., ¹Романенко А.И.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГТУ, Новосибирск, Россия

e-mail: katamanivan@gmail.com

Термоэлектричество является альтернативным способом преобразования тепловой энергии в электрическую. Такой способ генерации электрической энергии имеет ряд преимуществ, таких как: экологичность, надежность вследствие отсутствия движущихся частей, компактность и неприхотливость к источнику тепла [1].

С позиции эффективности термоэлектрического преобразования, термоэлектрические материалы характеризуются параметром фактора мощности $PF = \sigma S^2$ и безразмерным параметром добротности $ZT = \sigma S^2 T / k$, где σ – электропроводность, S – коэффициент Зеебека, k – теплопроводность, T – температура. Все эти параметры зависят от концентрации носителей заряда, и улучшение одного параметра приводит к ухудшению другого. В связи с этим важной задачей является поиск новых перспективных термоэлектрических материалов, оптимально сочетающих в себе данный набор параметров [2].

Данная работа посвящена исследованию термоэлектрических свойств поликристаллических слоистых образцов на основе TiS_2 . Для повышения термоэлектрической эффективности в соединении производились неизовалентные замещения титана на ниобий в катионной подрешетке ($Ti_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$), что позволило контролировать электронно-транспортные свойства материала. Также производилось совместное изовалентное замещение серы на селен в анионной подрешетке для увеличения влияния отжига образцов на термоэлектрические свойства. Таким образом, варьирование концентрации замещающих элементов в катионной и анионной подрешетках, а также температуры отжига, позволило оптимизировать термоэлектрическую эффективность исследуемых соединений.

В данной работе были проведены измерения температурных зависимостей электропроводности и термоЭДС для выявления образца с максимальным фактором мощности (PF) среди серии образцов $Ti_{1-x}Nb_xS_{2-y}Se_y$ при температурах отжига 600, 850 и 950 °С.

По результатам исследований наилучшую термоэлектрическую эффективность показал образец $Ti_{0.98}Nb_{0.02}S_{1.3}Se_{0.7}$, отожженный при температуре 600 °С, с фактором мощности $PF = 2.372$ мВт/(м*К²).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-503-51017) и гранта Национального исследовательского фонда Кореи (NRF), финансируемого правительством Республики Корея (NRF-2015R1A5A1036133 и NRF-2017K2A9A1-A06051881).

[1] Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.: АН СССР. – 1960. – 188с.

[2] Бернштейн А. С. Термоэлектрические генераторы. / А. С. Бернштейн. – М.: «Государственное энергетическое издательство», – 1956. – 48 с.

**ТЕТРАФТОРЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ МЕТАЛЛОВ:
ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА**

^{1,2}Клямер Д.Д., ^{1,2}Сухих А.С.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: klyamer@niic.nsc.ru, klyamerdarya@yandex.ru

Пленки фталоцианинов металлов находят применение во многих областях, в частности, как элементы солнечных батарей, транзисторы и активные слои сенсорных устройств. Благодаря способности незамещенных и фторзамещенных фталоцианинов металлов сублимироваться в вакууме их пленки получают методом физического осаждения из газовой фазы. Одной из количественных характеристик летучести является давление насыщенного пара соединения при определенной температуре. Измерения температурной зависимости давления паров могут быть полезны как для улучшения условий сублимации фталоцианинов с целью их очистки от различных примесей, так и для оптимизации режимов роста тонких пленок и кристаллов. Зависимость давления насыщенного пара от температуры также используется для расчета термодинамических параметров сублимации, необходимых для оценки межмолекулярных взаимодействий в кристаллах.

В данной работе представлены новые данные по исследованию зависимости $p(T)$ для $MPcF_4$ ($M = Cu, Co, VO$), $CoPc$ и $CoPcF_{16}$ и проведен их сравнительный анализ с результатами, полученными ранее для соответствующих незамещенных и гексадекафторзамещенных фталоцианинов. Также был проведен анализ зависимости между летучестью $MPcF_x$ ($x = 4, 16$) и их кристаллической структурой. Зависимость давления насыщенного пара для исследуемых комплексов фталоцианинов металлов от температуры измерялась эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы. Сравнение давления пара комплексов $MPcF_4$ с MPc и $MPcF_{16}$ показывает, что тетрафторзамещенные фталоцианины металлов проявляют максимальную летучесть. Введение 16 электронно-акцепторных атомов фтора во фталоцианиновое кольцо приводит к понижению летучести $MPcF_{16}$ по сравнению с их незамещенными и $MPcF_4$ аналогами. Показано, что одним из факторов, которые определяют разницу в летучести соединений, являются различные межмолекулярные взаимодействия в кристаллах. Для визуализации межмолекулярных взаимодействий и возможных близких контактов между молекулами фталоцианинов был использован анализ поверхности Хиршвельда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-33-20128).

ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА

¹Королева М.С., ²Сенишин А.Т., ¹Краснов А.Г., ¹Пиір И.В.

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Forschungsmaterialienquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II), Технический университет Мюнхена, Lichtenbergstrasse 1, D-85747 Garching, Мюнхен, Германия

e-mail: marikoroledas@gmail.com

В настоящей работе проведено исследование структуры и диэлектрических свойств Li-, Na-, Al-, Ga-, In-допированных магнийсодержащих ниобатов висмута $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{1(0.9)-x}\text{Na}_x\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ (M – Li, Na) и $\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{M}_{0.4}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$ (M – Al, Ga, In). Актуальность работы обусловлена наличием у $\text{Bi}_{1.5}\text{MgNb}_{1.5}\text{O}_7$ высокой диэлектрической константы ($\epsilon' = 145\text{-}200$), малого тангенса угла диэлектрических потерь ($\tan\delta = 4\text{-}6 \cdot 10^{-4}$) и умеренным температурным коэффициентом емкости $\text{TKE} = -(500\text{-}600) \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ [1].

Замещенные ниобаты висмута были синтезированы методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [2]. Методами СЭМ (Tescan Vega 3SBU) и РФА (Schimadzu XRD-6000) установлено, что составы с s -элементами Li^+ и Na^+ , содержащие 5 % вакансий в структуре, однофазные и кристаллизуются в структурном типе пирохлора (пространственная группа $Fd\text{-}3m$). Для структурных исследований проведено нейтронографическое исследование на нейтронном порошковом дифрактометре SPODI высокого разрешения. Уточнением нейтронограмм по методу Ритвельда установлено распределение атомов металлов в структуре. Дополнительно проведены теоретические *ab-initio* расчеты. Состав с Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} содержат ≈ 2 % примеси MgAl_2O_4 (состав с Al^{3+}) или MgNb_2O_6 (составы с Ga^{3+} , In^{3+}).

Электрические свойства были исследованы с помощью импеданс-спектроскопии (анализатор иммитанса E7-28) на воздухе ($25\text{-}10^6$ Гц, $25\text{-}750$ °C). Температурные зависимости проводимости всех образцов подчиняются закону Аррениуса с величинами E_a , которые варьируются от 1.1 до 1.4 эВ (при $400\text{-}750$ °C). Проводимость в данном температурном диапазоне обусловлена кислородным транспортом, установленная для Cu-Mg замещенных ниобатов висмута с помощью температурно-программируемого изотопного обмена с C^{18}O_2 при $T > 250$ °C [3]. Для Na- и Li-содержащих составов характерна умеренная ϵ' и малые величины $\tan\delta$ ($\text{Bi}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Na}_{0.4}\text{Nb}_{1.5}\text{O}_{7-\delta}$, $\epsilon' = 142$, $\tan\delta = 0.002$ при 1 МГц и 25 °C), сопоставимые с ныне используемыми в качестве высокочастотных многослойных керамических конденсаторов Zn-допированных ниобатов висмута. В случае составов с Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} диэлектрическая константа уменьшается и составляет 110, 88, 72 соответственно (25 °C, 1 МГц) при одинаковой величине $\tan\delta = 0.0025$, TKE варьируется в области – (210-392) ppm/°C. Таким образом, показано, что допирование s -элементами приводит к улучшению диэлектрических свойств магниезамещенного ниобата висмута.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00642 А).

[1] Nguyen B., Yun L., Withers R.L. // Journal of Solid State Chemistry. 2007. V. 180. P. 549-557.

[2] Koroleva M.S., Piir I.V., Zhuravlev N.A., Denisova T.A., Istomina E.I. // Solid State Ionics 2019. V. 332. P. 34-40.

[3] Sadykov V.A., Koroleva M.S., Piir I.V., Chezhina N.A., Korolev D.A., Skriabin P.I., Krasnov A.V., Sadovskaya E.M., Ereemeev N.F., Nekipelov S.V., Sivkov V.N. // Solid State Ionics 2018. V. 315. P. 33-39.

**КОМБИНИРОВАННОЕ DFT И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПИРОХЛОРОВ $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$ ($x=0; 0.5$)**

¹Краснов А.Г., ²Шейн И.Р., ¹Пиір И.В.

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: alexey-krasnov@rambler.ru

В настоящей работе приведены результаты комбинированного и теоретического исследования фотокаталитических свойств пироксидов $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0; 0.5$) [1].

Синтез нанопорошков указанных составов выполнен методом соосаждения. Определена температура начала образования фазы пироксидов как 500 °С ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и 550 °С ($\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$). Показан метастабильный характер нанопорошков пироксидов. Наличие висмута и кислородных вакансий в составе соединения $\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$ повышает его термическую стабильность фазы по сравнению с $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Рассчитанные по данным РФА размеры области когерентного рассеяния составляют 30–40 нм, в тоже время по данным СЭМ присутствуют агломераты 100–300 нм, а в водной среде происходит образование более крупных частиц с размером 510–580 нм. Изоэлектрические точки нанопорошков, смещены в сильнокислую область, что приводит к образованию отрицательных зарядов на поверхности частиц -33 мВ ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и -27 мВ ($\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$) при pH 5,88 в дистиллированной воде. Оцененная удельная поверхность составляет 11.5 м²/г ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) и 12.00 м²/г ($\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$).

Первопринципные расчеты были выполнены в программном комплексе VASP. Использование приближения GGA с функционалом PBE позволило добиться отличного согласия между теоретическими и экспериментальными структурными параметрами. Показано, что гибридный функционал HSE03 наиболее оптимально подходит для описания оптоэлектронных свойств пироксидов. По результатам расчетов титанаты висмута $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0; 0.5$) являются широкозонными полупроводниками, обладающими способностью быть активными фотокатализаторами при облучении светом, как это было предсказано методом DFT и подтверждено экспериментально. Значения оптической запрещенной щели для прямого/непрямого перехода по экспериментальным данным спектров диффузного рассеяния 3.19/2.94 эВ ($x = 0$) и 3.24/3.03 эВ ($x = 0.5$); по расчетам DFT/HSE03 2.92/2.87 ($x = 0$) и 3.42/- эВ ($x = 0.5$) близки и находятся в диапазоне энергий видимого спектра.

Фотокаталитическую активность пироксидов оценивали по степени разложению красителя родамина Б при облучении светом. Было заявлено, что оба состава проявляют высокую фотокаталитическую активность. Пироксид $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ показал наивысшую активность по сравнению с $\text{Bi}_{1.5}\text{Ti}_2\text{O}_{6.25}$, что хорошо согласуется с теоретически предсказанными и экспериментально выявленными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-03-00642А).

[1] Krasnov A. G.; Napalkov M. S.; Vlasov M. I.; Koroleva M. S.; Shein I. R.; Piir I. V. Photocatalytic Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_{7-1.5x}$ ($x = 0, 0.5$) Pyrochlores: Hybrid DFT Calculations and Experimental Study. Inorg. Chem. 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01472>.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ И СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

^{1,2}Кучумова И.Д., ²Батраев И.С., ³Ухина А.В., ^{1,2,3}Дудина Д.В.

¹НГТУ, Новосибирск, Россия

²ИГиЛ СО РАН, Новосибирск, Россия

³ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: ivannakz@mail.ru

Металлические стекла вызывают интерес благодаря высоким показателям механической прочности, износостойкости и коррозионной стойкости, а также способности к формованию в области переохлажденной жидкости. Порошки многокомпонентных сплавов с высокой стеклообразующей способностью используют для получения объемных материалов и покрытий. Металлические стекла могут выступать в качестве армирующих компонентов композиционных материалов с металлическими матрицами.

В данной работе исследованы структурные превращения в сплавах $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$, происходящие при формировании покрытий методом детонационного напыления и электроискровом спекании порошков.

Напыление покрытий проводили с использованием детонационного комплекса Computer-controlled detonation spraying CCDS2000, разработанного в ИГиЛ СО РАН [1]. Для напыления использовали взрывчатую смесь $O_2 + C_2H_2$ при молярном соотношении $O/C \approx 1$. Объем взрывчатой смеси варьировали в диапазоне 40–60 % от объема ствола установки. Проведены расчеты скоростей и температур частиц на выходе из ствола детонационной пушки.

Консолидацию порошков $Fe_{66}Cr_{10}Nb_5B_{19}$ и $Fe_{62}Cr_{10}Nb_{12}B_{16}$ методом электроискрового спекания проводили при температурах 500–600 °С и давлении 40 МПа.

Результаты исследований фазового состава, микроструктуры и свойств полученных материалов показывают, что выбранные методы напыления и консолидации позволяют формировать покрытия и объемные материалы с малой остаточной пористостью, высоким содержанием аморфной фазы и твердостью, соизмеримой с твердостью материалов, полученных закалкой из расплава.

В докладе будут рассмотрены механизмы образования/сохранения аморфной фазы в детонационных покрытиях и спеченных сплавах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90069.

[1] Ульяницкий В.Ю. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 10. С. 36–41.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ $[M(NH_3)_4]A$
($M = Pt, Pd$; $A = CrO_4, Cr_2O_7$)
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

^{1,2}Лагунова В.И., ^{1,2}Филатов Е.Ю., ^{2,3}Потемкин Д.И., ^{1,2}Коренев С.В.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

³ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: lagunovavarvara@gmail.com

В данной работе рассмотрен синтез композитов Pd или Pt с оксидом хрома(III) путем термолиза мономолекулярных соединений–предшественников. Синтезированы и подробно изучены термические свойства комплексных солей $[Pd(NH_3)_4]Cr_2O_7$, $[Pd(NH_3)_4]CrO_4$, $[Pt(NH_3)_4]Cr_2O_7$, $[Pt(NH_3)_4]CrO_4$, $[Pt(NH_3)_4(NO_2)(Cr_2O_7)]NO_3$ в качестве прекурсоров в различных атмосферах. Методом рентгеноструктурного анализа впервые установлены структуры $[Pt(NH_3)_4]CrO_4$ и гетерометаллической комплексной соли $[Pt(NH_3)_4(NO_2)(Cr_2O_7)]NO_3$.

В результате проведенных исследований было показано, что термическое разложение комплексных соединений в окислительной и инертной атмосфере происходит по схожему пути. Процесс разложения является многостадийным и протекает через образование оксида платинового металла (данная стадия отсутствует при термолизе в инертной атмосфере), его разложения при температурах 490-520 °С (что значительно ниже температуры разложения чистого оксида платинового металла – 800 °С), образования фазы $MCrO_2$ со структурой делафоссита и его последующего разложения до нульвалентного платинового металла и оксида хрома(III). Также было впервые экспериментально показано существование фазы со структурой делафоссита, содержащего платину – $PtCrO_2$.

Разложение в восстановительной атмосфере приводит к переходу хрома в нульвалентное состояние и образованию твердого раствора в системе платиновый металл-хром с содержанием хрома до 22 ат. %.

Установлено, что продукты термического разложения комплексных солей в атмосфере кислорода проявляют более высокую каталитическую активность в реакциях полного и преимущественного окисления угарного газа по сравнению с монометаллическими аналогами.

Работа частично поддержана проектом РФФИ № 17-03-00950-а.

ФТОРИДНЫЕ И ОКСОФТОРИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ИЛЬМЕНИТА

Лапташ Н.М., Масленникова И.Г.
ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия
e-mail: laptash@ich.dvo.ru

В последние десятилетия наблюдается экспоненциальный рост исследовательской активности в отношении наноразмерного диоксида титана (TiO_2), являющегося одним из самых привлекательных материалов с множеством многообещающих применений, простирающихся от фотогальваники и фотокатализа до фото- и электрохромных устройств и сенсоров [1,2]. Прогресс в синтезе наночастиц TiO_2 основан на получении наностержней, нанотрубок, нанопроволоки, а также мезопористых и фотонных структур. Для массового применения таких материалов требуется их крупномасштабное производство с использованием наиболее распространенного и экономически важного природного минерала ильменита (FeTiO_3) [3]. Наиболее эффективными фторидными реагентами для вскрытия ильменита являются фтористоводородная кислота (HF) и твердый гидродифторид аммония NH_4HF_2 ($T_{\text{пл}} = 126^\circ\text{C}$). Основным продуктом реакции в первом случае является смешанновалентный гидратированный фторидтитанат железа (Рис. 1) с частичным перераспределением заряда от $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}$ до $\text{Fe}^{3+}\text{Ti}^{3+}$. Предполагается, что соединение может служить прекурсором для синтеза материала с улучшенными фотокаталитическими и фотоэлектрокаталитическими характеристиками. Реакции фторирования ильменитового сырья с использованием NH_4HF_2 термодинамически возможны и протекают с экзоэффектом. Продуктами фторирования в основном являются нестехиометрические фазы высокой симметрии: тетрагональные двойные соли кремния и титана $(\text{NH}_4)_3[\text{Si}(\text{Ti})\text{F}_6]\text{F}$, кубические фторозельпасолиты и фтороперовскиты, которые были выделены в монокристаллической форме, определены (или уточнены) их кристаллические структуры. Изучены их фазовые переходы при понижении температуры, термические и гидролитические свойства.

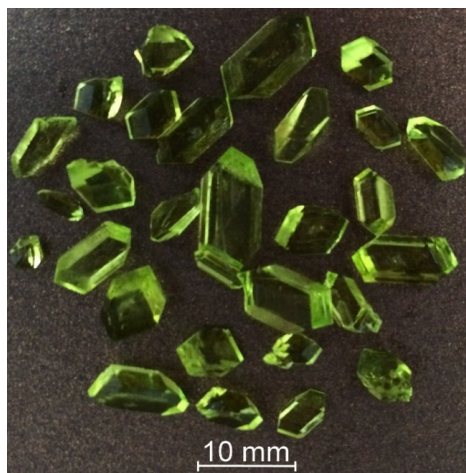


Рис. 1. Монокристаллы $\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{1,1}\text{F}_6 \cdot 5,8\text{H}_2\text{O}$

Кристаллы оксофторотитаната аммония (NH_4TiOF_3) интенсивно изучаются и используются в качестве прекурсоров для синтеза высокоупорядоченного и морфологически контролируемого TiO_2 [4]. Совместное легирование атомами неметаллов (особенно N и F) и металлов (Fe) способно расширить край поглощения света TiO_2 до области видимого света и улучшить фотокаталитическую активность за счет синергетического эффекта [5].

- [1] Chen X., Mao S. S. // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 2891–2959.
- [2] Dahl M., Liu Y., Yin Y. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 9853–9889.
- [3] Tao T., Chen Y., Zhou D. *et al.* // Chem. Eur. J. 2013. V. 19. P. 1091–1096.
- [4] Lee H.K., Fujiwara T., Okada T. *et al.* // Chem. Lett. 2018. V. 47. P. 628–631.
- [5] Zhang P., Fujitsuka M., Majima T. // Appl. Catalysis B. 2016. V. 185. P. 181–188.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ОКИСЛЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Левченко Л.М., Сагидуллин А.К., Шелудякова Л.А.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail:luda@niic.nsc.ru

Одним из эффективных методов модификации сорбентов на основе пористых углеродных материалов (УМ) является обработка их поверхности О-содержащими окислителями (O₂, HNO₃ и др.), в результате чего окисленные углеродные материалы (УМ-О) приобретают улучшенные ионообменные свойства [1-2].

Методами Фурье ИК- и КР-спектроскопии, рентгеновской дифракции, БЭТ, электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучены и обобщены особенности строения окисленного углеродного материала (УМ-О), полученного обработкой исходного мезопористого углеродного материала (УМ) марки «Техносорб» 2-30% H₂O₂.

Методами ИК и химического анализа показано, что при окислении УМ на поверхности агрегатов частиц УМ-О возникают различные О-содержащие группы (sp²-COOH, sp³-C-OH, sp²>C-OH, sp²>C=O и др.).

По данным электронной микроскопии, в процессе окисления УМ происходит сглаживание рельефа поверхности с образованием развитой сети трещин и каверн размерами 25-80 мкм, причем, по данным EDAX, наружная поверхность гранул УМ-О содержит примерно в 1.5 раза больше кислорода, чем нижние слои рытвин и каверн.

На поверхности частиц УМ-О методом ИК-спектроскопии идентифицированы карбоксильные, карбонильные, гидроксильные и лактонные группы, количество которых возрастает с увеличением концентрации окислителя.

Процесс окисления УМ 2-30 % H₂O₂, по данным рентгенодифракционных исследований, сопровождается небольшим изменением межплоскостных расстояний d_{002} с 3.44-3.49 до 3.51-3.52 Å, а также уменьшением пикнометрической плотности, увеличением удельной объемной поверхности, что объясняется образованием на поверхности наноблоков строения и текстурообразующих глобул слоёв окисленных сеток sp³-углерода типа оксида графита. Размеры основных текстурообразующих наноблоков строения исходного и окисленного углеродного материала (УМ и УМ-О) составляют 25-36 Å.

Предложена феноменологическая модель строения агрегатов наноблоков и текстурообразующих глобул УМ-О размером 1800-2300 Å, состоящих из малопористого ядра размером 1500-2000 Å и внешнего слоя мезопористых чешуек размером ~300-320 Å, которая, по данным комплекса физико-химических методов, удовлетворительно описывает объемные и поверхностные свойства материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-05-00623).

[1] Левченко Л.М., Митькин В.Н., Оглезнева И.М., Шавинский Б.М., Галицкий А.А., Керженцева В.Е. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Вып. 12. – С. 709-724.

[2] Головизина Т.С., Левченко Л.М., Митькин В.Н., Шелудякова Л.А., Керженцева В.Е. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 5. С. 548-554.

ВЛИЯНИЕ СТЕХИОМЕТРИИ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА АЛЮМИНИЙ-ИНДУЦИРОВАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК α -SiO_x

Меркулова И.Е., Замчий А.О., Баранов Е.А.

¹ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: itpmerkulova@gmail.com

На данный момент, одной из наиболее привлекательных задач для современной электроники является внедрение технологий изготовления кремния на дешевых и низкотемпературных подложках (например, стекле). Перспективным подходом для получения тонких пленок поликристаллического кремния (поликремния) на стекле при низких температурах (ниже точки эвтектики системы “Al-Si” – 577 °С) и малых временах отжига является метод алюминий-индуцированной кристаллизации (aluminum induced crystallization, AIC) аморфного кремния (a-Si) [1].

В результате AIC a-Si в компоновке «стекло/алюминий/аморфный кремний» происходит макроскопический обмен слоями между алюминием и кремнием, в результате которого образуется слой поликремния на стеклянной подложке. Однако, главным недостатком поликремния, полученного в процессе AIC a-Si является высокая плотность границ зерен из-за малого размера кристаллитов (порядка 10 мкм). Увеличение эффективности путем уменьшения количества центров зародышеобразования в пленке в процессе AIC и увеличения размеров кристаллитов, может быть достигнуто с помощью использования аморфного субоксида кремния (α -SiO_x) различной стехиометрии в процессе AIC [2].

В данной работе мы исследовали возможность использования α -SiO_x вместо a-Si для проведения процесса AIC. Пленки алюминия толщиной порядка 200 нм наносились на подложки из боросиликатного стекла и монокристаллического кремния методом термовакuumного испарения. Слой SiO₂ толщиной 4 нм, который выполнял роль мембранного слоя в процессе AIC был сформирован методом газоструйного химического осаждения с активацией электронно-пучковой плазмой (PECVD). Тонкие пленки α -SiO_x с разным стехиометрическим коэффициентом ($x = 0.2 - 1$) и толщиной (200 – 500 нм) были синтезированы из газовой смеси SiO₄-O₂ методом PECVD. Для реализации процесса обмена слоями и получения поликремния на подложках, образцы отжигали в вакуумной печи от 2 до 70 часов при температуре 550 °С.

Изучена морфология, состав и структура слоев, образующихся в процессе AIC, в зависимости от исходного состава α -SiO_x. Кристаллические свойства материала оценивали с помощью методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС-спектроскопия). Ориентации кристаллов и размеры зерен полученных пленок поликремния были исследованы методом дифракции обратно отраженных электронов (EBSD). Морфология поверхности, включая протяженность формирующихся кристаллов поликремния и процент поверхности, покрытый поликремнием, были исследованы с помощью снимков с оптического микроскопа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 19-79-10143).

- [1] R. Numata, K. Toko, N. Saitoh, N. Yoshizawa, N. Usami, T. Suemasu. Cryst. Growth Des. 13 (2013) 1767.
[2] Zamchiy, A. O., E. A. Baranov, E. A. Maximovskiy, V. A. Volodin, V. I. Vdovin, A. K. Gutakovskii, and I. V. Korolkov. Materials Letters 261 (2020): 127086.

**СТРУКТУРА ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ
НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ВЫСОКОВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ**

¹Окотруб А.В., ¹Городецкий Д.В., ²Пальянов Ю.Н.,

³Чувилин А.Л., ⁴Смирнов Д.А., ¹Булушева Л.Г.

¹ИИХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИГМН СО РАН им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

³CIC nanoGUNE Consolider, E-20018 Сан-Себастьян, Spain

⁴Institute of Solid State and Material Physics, Technical University of Dresden, Germany

e-mail: spectrum@niic.nsc.ru

Кристаллы алмаза с размером граней, превышающим размер фокуса падающего на образец рентгеновского луча, были синтезированы методом НРПТ и нагреты до температур 850°C и затем до 1250°C. Отжиг образцов монокристаллов проводился в высоковакуумной камере Российско-Германского канала источника синхротронного излучения BESSY-II (Берлин). Методом РФЭС-спектроскопии исследована структура углеродных слоев на гранях алмаза различной симметрии и с тонкими слоями железа, нанесенными на алмаз. Возбуждение фотоэлектронных C1s спектров проводилось монохроматическим излучением с энергией фотонов 800, 400 и 330 эВ. Такие значения энергии возбуждения были выбраны для существенного варьирования кинетической энергии C1s электронов, что позволило провести измерения с разной глубины поверхностного слоя. Отжиг образцов проводили в высоковакуумной камере подготовки. Первый этап включал нагрев до 650-850°C и обеспечивал очистку поверхности от функциональных групп, в том числе и водорода. На втором этапе образец нагревали до 1200°C и выше. После каждого этапа нагрева проведено измерение рентгеноэлектронных спектров с разной энергией возбуждения и рентгеновских спектров поглощения. Показана более высокая скорость графитации грани (111). По данным угловой зависимости NEXAFS определена направленность слоев углерода sp^2 относительно поверхности алмаза. Наиболее четко изменение интенсивности π -полосы от угла заметно в спектрах, измеренных методом выхода Оже-электронов. Подобная зависимость ранее наблюдалась при изучении массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок. Скорее всего, образовавшиеся графеновые слои направлены перпендикулярно к поверхности алмаза. Исследовано влияние высокотемпературного отжига на взаимодействие пленки металлического железа с алмазной поверхностью. После отжига пленка железа перестала быть сплошной и рассыпалась на металлические частицы размером 0.1 – 1 мкм, находящиеся под слоем углерода. Проведено измерение угловой зависимости спектров СК- края поглощения в области напыления пленки железа. Для малых углов падения степень разориентации соответствует нескольким градусам и графеновые слои лежат преимущественно параллельно алмазной плоскости. При больших углах падения наблюдается резкое изменение монотонного хода зависимости, что является свидетельством направленности части графитовых слоев перпендикулярно поверхности. Данные просвечивающей электронной микроскопии демонстрируют характерный размер и разориентацию отдельных слоев графена для граней алмаза различной симметрии.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 19-03-00425.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, ПОРИСТОСТЬ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$

¹Подгорнова О.А., ²Вольфкович Ю.М., ¹Косова Н.В.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

e-mail: Podgornova.nsk@gmail.com

Катодные материалы на основе $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ (LFMP), сочетающие в себе высокую электрохимическую стабильность LiFePO_4 и высокий рабочий потенциал LiMnPO_4 , рассматриваются как следующее поколение катодных материалов из-за их низкой стоимости и экологичности [1]. Известно, что на электрохимические характеристики катодных материалов влияет ряд взаимозависимых факторов, включая особенности кристаллической и локальной структуры, присутствие антиструктурных дефектов, размерность и морфология частиц, наличие и эффективность углеродного покрытия и др., которые могут варьироваться путем изменения метода синтеза и условий эксперимента. В случае полианионных соединений с низкой электропроводностью особое внимание уделяется синтезу наноразмерных частиц с заданной морфологией и повышению электропроводности за счет формирования однородного и высокопроводящего углеродного покрытия или углеродной матрицы, что оказывает существенное влияние на улучшение электрохимических характеристик.

В данной работе проведено сравнительное исследование кристаллической и пористой структуры, морфологии и электрохимических свойств катодных материалов LFMP со структурой оливина, полученных с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза с применением планетарной мельницы АГО-2 с использованием различных исходных реагентов и варьированием условий мехактивации.

Исследования проведены комплексом физико-химических методов. Так, термические эффекты при протекании реакций исследовали методами дифференциального термического анализа и термогравиметрии, кристаллическую структуру синтезированных материалов изучали с помощью рентгенофазового анализа с уточнением по методу Ритвельда, морфологию – с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследование пористой структуры полученных образцов проводили методом эталонной контактной порометрии. Проводящие свойства LFMP исследовали методом импедансной спектроскопии, а электрохимические свойства методами циклической хронопотенциометрии при различных плотностях тока и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала.

Показано, что размер частиц, пористость и электрохимические характеристики LFMP сильно зависят от выбранных исходных реагентов, интенсивности мехактивации и природы прекурсора для создания углеродного покрытия. Чем выше интенсивность измельчения, тем эффективнее внедрение углерода в поры, образующиеся в LFMP, что приводит к улучшению электронной проводимости и лучшему доступу электролита к поверхности электрода, в то время как более мелкие частицы обеспечивают улучшенную диффузию ионов Li^+ в объеме LFMP. В результате улучшаются циклируемость и скоростные характеристики LFMP [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00746).

[1] Deng Y., Yang C., Zou K. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. P. 1601958.

[2] Bograchev D.A., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E. et al. // Energies. 2020. V. 13, №3. P. 542.

МИКРОЭМУЛЬСИОННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИТРАТНЫХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Подлипская Т.Ю., Демидова М.Г., Бекетова Д.И., Булавченко А.И.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: tatyana@niic.nsc.ru

Микроэмульсионная кристаллизация является перспективным методом получения высокодисперсных порошков нитратов щелочных металлов. В качестве нанокристаллизаторов в микроэмульсиях выступают обратные мицеллы – динамические агрегаты, состоящие из десятков или сотен молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ). Ограничивающий объем полярных полостей обратных мицелл препятствует росту наночастиц и его можно регулировать содержанием водной псевдофазы в микроэмульсии. Кроме того на морфологию растущих наночастиц оказывает влияние адсорбция молекул ПАВ на их поверхности. В наших работах [1–2] исследованы закономерности изотермической кристаллизации нитрата калия в микроэмульсиях Tergitol NP-4 и NaAOT в *n*-декане. В микроэмульсиях NaAOT кристаллизация не была достигнута.

Цель данного этапа работы заключалась в исследовании кристаллизации нитратов щелочных металлов из микроэмульсий на основе NaAOT. Рассмотрены два способа приготовления микроэмульсий MeAOT ($Me = Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$): инъекционная солюбилизация и катионообменная экстракция [3]. Определены состав и размер (гидродинамический диаметр) обратных мицелл при инъекционной солюбилизации и экстракции нитратных солей из их концентрированных (1–2 М) растворов. Содержание воды определяли ИК Фурье спектроскопией, содержание катионов щелочных металлов – пламенной фотометрией, а гидродинамический диаметр – методом фотон-корреляционной спектроскопии. Показано, что экстракция обратными мицеллами NaAOT позволяет увеличить концентрацию катионов в микроэмульсии в 5–10 раз по сравнению с инъекционной солюбилизацией, при этом доля сверхэквивалентной экстракции в виде нитратных солей в водные ядра обратных мицелл достигает 20 %. Установлено, что чем выше энергия гидратации катиона, тем большее число последовательных стадий экстракции (до 4) необходимо провести для практически полного (более 99 %) замещения Na^+ на Me^+ в мицеллах. Гидродинамический диаметр мицелл MeAOT изменялся в пределах от 4.5 до 13.2 нм, а содержание водной псевдофазы – от 3.0 до 10.4 об. %.

Для получения ультрадисперсных порошков KNO_3 и $CsNO_3$ использовался метод инъекций растворов $CsNO_3$ и KNO_3 в дважды промытые водой (по 30 мин.) и высушенные (35–40°C, 3–6 ч.) экстракты CsAOT и KAOT. Образцы кристаллитов $CsNO_3$ и KNO_3 имеют сходную морфологию и представлены сферами, срастающимися из мелких фрагментов. Средний диаметр сфер $CsNO_3$ (10–12 мкм) в два раза меньше, чем у KNO_3 (18–20 мкм). Порошок $LiNO_3$ с частицами микронного размера кристаллизуется из экстракта нитрата лития при изотермической кристаллизации (45°C, 4 ч.) и последующем выдерживании экстракта при комнатной температуре (20–25°C, 15–24 ч.).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00511).

- [1] Bulavchenko A., Demidova M., Beketova D. // Cryst. Growth Des. 2013. V.13. P.485.
[2] Bulavchenko A., Beketova D., Demidova M., Podlipskaya T. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 5216.
[3] Bulavchenko A., Podlipskaya T., Demidova M. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. DOI: 10.1080/07366299.2020.1733747.

СОРБЦИЯ ИОНОВ Co(II) КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ Т35 ИЗ РАСТВОРОВ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

¹Поляков Е.В., ²Денисов Е.И., ¹Волков И.В.

¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²УРФУ, ФТИ, Екатеринбург, Россия

e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Установление роли гуминовых кислот в реакционной способности микроэлементов/радионуклидов важно для создания эффективных методов дезактивации [1]. С помощью экспериментальной установки по циркуляционной сорбции из ограниченного объема исследована кинетика и статика сорбции микроколичеств Co(II) в хлоридно-ацетатном растворе с постоянной ионной силой без и в присутствии природных гуминовых кислот (НА) сорбентом на основе оксида циркония с добавкой цианоферрата Ni-K, Термоксид Т35 при концентрации кобальта $(1-10) \cdot 10^{-8}$ моль/л. Сорбцию фиксировали по накоплению ^{60}Co в фазе сорбента в реальном масштабе времени в гамма-спектрометрическом режиме. Показано, что основной вклад в сорбцию ионных комплексов кобальта вносит фаза тетрагонального гидратированного ZrO_2 . Наиболее точно и адекватно описывает полученные данные смешанно-диффузионная модель кинетики сорбции Co(II), включающая стадии плёночной и гелевой диффузии в зерне сорбента. Коэффициент скорости плёночной диффузии зависит от скорости потока. Коэффициент гелевой диффузии в поровом пространстве сорбента $D_g = (6.0 \pm 4.5) \cdot 10^{-10}$ м²/с сохраняется для диапазона pH 3-5 постоянным, энергия активации (20.7 ± 10.1) кДж/моль. Зависимость общего коэффициента распределения кобальта (Kd) от pH и температуры интерпретирована на основе модели поверхностного

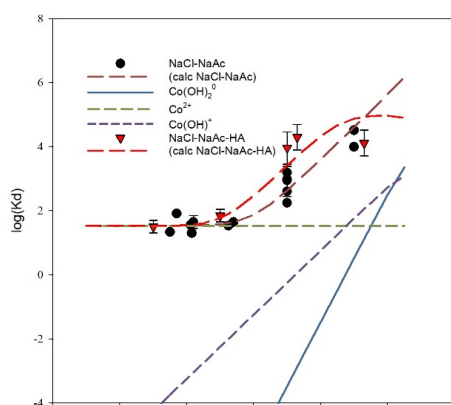


Рис. Результаты моделирования сорбции Co(II) Т35

образования в растворе комплекса состава $\text{Co}(\text{OH})(\text{A})^0$, (см. рисунок). Сделан вывод о возможности использования Термоксида Т35 в качестве перспективного сорбента коллективного действия для совместного удаления радионуклидов Cs, Co, из технологических и природных растворов при $\text{pH} > 7$.

Работа выполнена по плану фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН при поддержке проекта РФФИ 18-03-00051.

[1] Volkov, I.V., Polyakov, E.V. // Radiochemistry. 2020.V.62, №1, P.141–160 (2020).
<https://doi.org/10.1134/S106636222002001>

НОВЫЙ СТРУКТУРНЫЙ ТИП ГАЛОГЕНАЦЕТАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ

Пушихина О.С., Волкова К.Р., Карпова Е.В., Тафеенко В.А.
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: pushikhina_chem@mail.ru

Карбоксилаты металлов, как класс металлокомплексных соединений, обладают большим разнообразием структурных возможностей среди соединений с очень близким или идентичным составом: известны как моно-, так и би-, и полиядерные комплексы карбоксилатов, включающие один или несколько металлов. Для галогенацетатных комплексов меди характерно образование димерных структур типа «фонарик», где ионы металла соединены между собой четырьмя карбоксилатными мостиками [1].

Структура галогенацетатов зависит от методики синтеза. Так, минимально изменив условия получения одного комплекса, можно выделить соединение, обладающее иной структурой, составом, а значит и физическими свойствами. Таким образом, модифицировав привычную методику синтеза трихлорацетата меди $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [2], удалось выделить новое комплексное соединение состава $\text{Cu}_2(\text{CCl}_3\text{COO})_3(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), обладающее необычной структурой. В отличие от известного тригидрата, имеющего островной мотив кристаллической структуры (рис. 1, а), соединение **1** совмещает в себе два различных типа координации иона меди (рис. 1, в). Первый тип идентичен структурному мотиву тригидрата, а второй представляет собой бесконечную цепочку ионов меди, связанных между собой трихлорацетат-, гидроксил-ионами и мостиковыми молекулами воды (рис. 1, б).

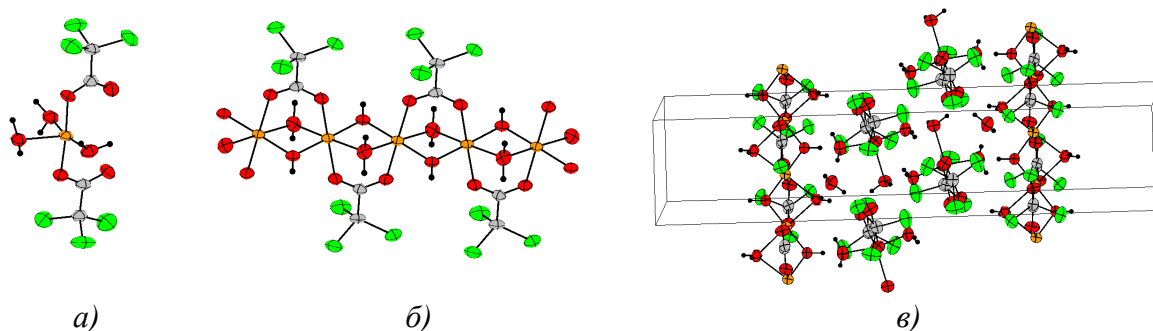


Рис. 1. Два типа структурных фрагментов — молекулярный $\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а), цепочечный $[\text{Cu}(\text{CCl}_3\text{COO})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (б) и фрагмент кристаллической решетки соединения **1** (в)

Изменение pH реакционной смеси приводит к частичному гидролизу меди, при этом получают игольчатые кристаллы бледно-голубого цвета, более устойчивые на воздухе, чем образцы кристаллов тригидрата трихлорацетата меди.

Разработана методика получения однофазного поликристаллического образца нового соединения, подтверждена его фазовая чистота и установлена кристаллическая структура. Характеризация с помощью дифракционных методов, а также анализ термической устойчивости полученного вещества проведены в центре коллективного пользования МГУ имени М.В. Ломоносова.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-01059), а также при поддержке программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

[1] Milan Melnik // *Coord. Chem. Rev.* 1981. V. 36. P. 1–44.

[2] H.Kiriyama, M.Hashimoto, N.Okuno // *Bull.Chem.Soc.Jpn.* 1987. V.60. P.2983-2988.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ФТОРИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$

Разумкова И.А., Окунева Л.А., Табакаръ Д.П.

ТюмГУ, Тюмень, Россия

e-mail: razumkova@list.ru

Фторидные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) демонстрируют широкий спектр электрических, оптических и магнитных свойств, поскольку ионы РЗЭ имеют уникальную электронную структуру. В течение последних двух десятилетий фториды РЗЭ широко изучались в качестве материалов для оптоэлектроники и медицины [1].

Фториды редкоземельных элементов (REF_3) получают химическим и физико-химическим методами. Наиболее простым, экономически выгодным и экологически безопасным является метод осаждения фторидов из водных растворов солей РЗЭ. В качестве фторирующих агентов, как правило, применяются HF , NH_4HF_2 и NH_4F [1]. Использование солей аммония приводит к формированию соединений состава $\text{NH}_4\text{RE}_3\text{F}_{10}$ и $\text{NH}_4\text{RE}_2\text{F}_7$.

Рассмотрено влияние рН среды на фазообразование при взаимодействии водного раствора $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ с NH_4F . При взаимодействии нитрата эрбия при рН 0-2 с фторидом аммония при температуре 5-80 °С образуются соединения кубической структуры состава $(\text{H}_3\text{O})\text{Er}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 1а). Образованию соединения $(\text{H}_3\text{O})\text{Er}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ способствует избыток ионов гидроксония, которые присутствуют в реакционной смеси при рН ≤ 2 .

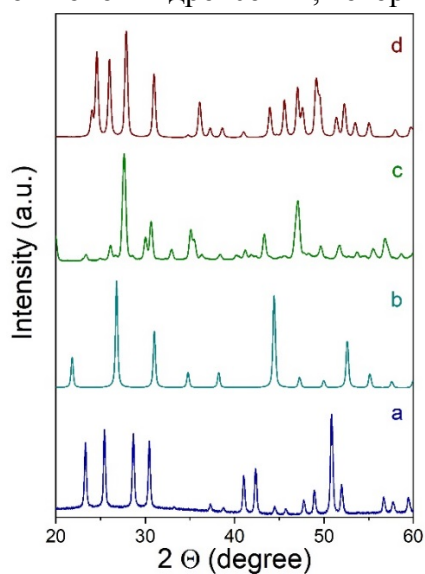


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа
а - $(\text{H}_3\text{O})\text{Er}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$; б - $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$;
с - $\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$ и д - ErF_3 .

Соединение состава $(\text{H}_3\text{O})\text{Er}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ термически нестабильно и разлагается с последовательным удалением воды и плавиковой кислоты при температуре выше 320 °С. Увеличение рН раствора до 3 приводит к снижению ионов гидроксония и, как следствие, изменению продукта до соединения кубической сингонии $Fd\bar{3}m$ $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$ (рис. 1б), которое также не является устойчивым и разлагается при температуре свыше 380 °С. Увеличение рН до 4 приводит к образованию достаточного количества несвязанных ионов аммония, в результате чего при взаимодействии $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ с NH_4F образуется соединение ромбической сингонии $Pna21$ $\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$ (рис. 1с), устойчивое в интервале температур 50–370 °С, согласно результатом TG/DSC. Дальнейшее увеличение рН среды приводит к формированию побочного продукта $\text{RE}(\text{OH})_3$.

Все полученные соединения составов $(\text{H}_3\text{O})\text{Er}_3\text{F}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Er}_3\text{F}_{10}$ и $\text{NH}_4\text{Er}_2\text{F}_7$ разлагаются до образования фторида эрбия, кристаллизующегося в орторомбической сингонии (рис. 1д). Так как все соединения, полученные методом осаждения из водного раствора, содержат сорбированную воду, при повышенных температурах возможно образование оксифторида ErOF в результате протекания реакции пирогидролиза.

[1] Razumkova I.A., Denisenko Y.G., Boyko A.N., etc. // ZAAC. 2019. V. 645. P. 1393-1401.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ ОСНОВЕ Zn_2SiO_4 – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ И ПИГМЕНТЫ

¹Ротермель М.В., ²Титова С.Г., ²Пряничников С.В., ¹Владимирова Е.В., ^{1,3}Зайцева Н.А.,
¹Самигуллина Р.Ф., ¹Бакланова И.В., ¹Иванова И.В., ¹Красненко Т.И.

¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²ИМет УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³УГГУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: rotermel@ihim.uran.ru

Перспективу создания новых материалов на основе широкозонного полупроводника Zn_2SiO_4 определяют архитектура кристаллической решетки матрицы и формирование электронной структуры при введении в нее ионов-допантов. Структура виллемита Zn_2SiO_4 образована кислородными тетраэдрами $[ZnO_4]$ и $[SiO_4]$ и толерантна к замещению цинка и кремния. Наибольший интерес вызывает изовалентное замещение ионов цинка ионами переходных металлов, которые формируют новые спектроскопические характеристики. Так, исследования последних десятилетий приводят данные по допированию виллемита ионами Mn^{2+} , что приводит к получению люминофора зеленого свечения $\alpha-Zn_2SiO_4:Mn$, который используется в различных оптоэлектронных устройствах. Твердый раствор $Zn_{2-2x}Co_{2x}SiO_4$ известен как синий пигмент «кобальт спектральный». Однако эти исследования лишь обозначают направления дальнейших работ в силу их эпизодичности и неполноты сведений. В настоящей работе найдена оптимальная технология синтеза, установлена изоморфная емкость, исследованы термические и спектроскопические свойства твердых растворов замещения $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ ($M = Mn, Cu, Ni$).

Апробация различных методов синтеза твердых растворов на основе ортосиликата цинка (твердофазный синтез, золь-гель синтез, метод соосаждения) показала, что оптимальными являются методы «мягкой химии», позволяющие получить однофазные образцы при 900 – 1000 °С, что на 400 – 500 °С ниже, чем при твердофазном синтезе. Рентгенографические исследования проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 maxima, высокотемпературной камеры Shimadzu HA-1001, низкотемпературной камеры Anton Paar TTK-450, базы порошковых стандартов PDF2, ICDD USA, release 2009. Термический анализ проведен в атмосфере воздуха (Setsys Evolution (Setaram)). Спектры UV-Vis сняты в интервале 190 – 900 нм, UV-2600 (Shimadzu).

Кристаллофосфор $Zn_2SiO_4:Mn$ представляет собой твердый раствор изовалентного замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при $x \leq 0.13$. При $x > 0.13$ происходит смена механизма дефектообразования: часть ионов марганца переходит из двухзарядного в трёхзарядное состояние, что коррелирует с появлением вакансий в подрешетке цинка. Концентрационное тушение люминесценции $Zn_2SiO_4:Mn$ связано с окислением части ионов-активаторов и диссипацией энергии возбуждения на дефектах структуры. При замещении цинка на никель и медь получены пигменты синей гаммы $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ и $Zn_{2-2x}Cu_{2x}SiO_4$. Протяженность этих твердых растворов составляет 15 и 7.5 мол.%, соответственно. Коэффициенты объемного термического расширения для $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ ($M = Mn, Cu, Ni$) в интервале температур от -180 до 800 °С составляют 8.65 – $13.35 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Термическая и химическая стабильность твёрдых растворов на основе ортосиликата цинка в широком температурном интервале могут быть решающим обстоятельством при создании оптических материалов для работы в экстремальных условиях, например, в космосе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00189).

ОПТИМИЗАЦИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ – КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

¹Семькина Д.О., ²Вольфкович Ю.М., ¹Косова Н.В.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

e-mail: rezerova_do@yahoo.com

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются альтернативой литий-ионным аккумуляторам и одной из наиболее близких к коммерциализации технологий. Основным компонентом аккумулятора, во многом определяющим его характеристики, является катодный материал. Натрий-содержащие катодные материалы уступают по своим энергетическим характеристикам литий-содержащим, в связи с чем в данной области активно ведутся исследовательские работы. На настоящий момент выделяют несколько наиболее перспективных катодных материалов для НИА, одним из которых является фторид-фосфат ванадия(III)-натрия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Его преимуществами являются высокие значения среднего рабочего напряжения (3.95 В) и теоретической удельной ёмкости 128 мАч/г.

Получение фторид-фосфатов возможно с помощью различных методов, в том числе золь-гель, сольвотермального и твердофазного, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, как с точки зрения реализации, так и регулирования свойств получаемого материала. В данной работе проведено изучение взаимосвязи условий механохимически стимулированного твердофазного синтеза и фазового состава, морфологии, пористости и электрохимических характеристик продукта.

Образцы фторид-фосфатов были получены твердофазным методом при варьировании режима предварительной механической активации (МА) смеси реагентов и содержания углерода, выступающего в качестве электропроводящей добавки и восстановителя ионов V^{5+} . МА проводили с использованием шаровой планетарной мельницы АГО-2 при ускорениях 20 г и 40 г. Полученные материалы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, эталонной контактной порометрии (МЭКП) и гальваностатического циклирования.

Согласно данным РФА, только образцы, синтезированные с применением предварительной МА, являются однофазными. Данные СЭМ отражают значительное уменьшение размеров частиц продукта по сравнению с образцами, полученными без МА. С другой стороны, вне зависимости от режима МА (20 г или 40 г), продукты имеют схожий фазовый состав, параметры элементарной ячейки и дефектность структуры.

МЭКП позволяет получить информацию об интегральном и дифференциальном распределении объема и удельной поверхности пор по их радиусам в широком диапазоне размеров пор от 1 нм до 10^5 нм. Показано, что МА способствуют образованию в материале мезопор. Введение углерода значительно повышает площадь удельной поверхности за счёт увеличения количества как мезо-, так и макропор. При этом одновременное использование МА и введение сажи оказывают аддитивный эффект на удельную площадь поверхности катодного материала.

Исследование электрохимических свойств синтезированных материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ проводили с помощью гальваностатического циклирования в диапазоне напряжений 3.0-4.5 В, используя полуячейку с натриевым анодом и электролитом на основе 1М NaPF₆. Установлено, что наилучшими электрохимическими характеристиками обладают композиционные образцы с углеродом, синтезированные при МА-40 г.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00746)

**DFT+U ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ,
МЕХАНИЗМА ДИФФУЗИИ И ИНТЕРКАЛЯЦИИ НАТРИЯ
В $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Ni}$; $R = \text{Cr, Fe}$) СО СТРУКТУРОЙ НАСИКОНА**

Сердцев А.В., Медведева Н.И.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: alexander.serdtsev@urfu.ru

Перезаряжаемые натрий-ионные батареи привлекают повышенный интерес исследователей благодаря большей распространенности и меньшей стоимости натриевых материалов, по сравнению с литиевыми. Одним из наиболее перспективных классов натриевых электродных и электролитных материалов являются соединения со структурой насикона. Благодаря трехмерной сети диффузионных каналов, эти соединения имеют высокую ионную проводимость. Данные соединения отличаются низкими коэффициентами термического расширения и малыми изменениями объема при (де)интеркаляции натрия. Особенности структуры позволяют интеркалировать в электронейтральную ячейку до трех атомов натрия в расчете на формульную единицу.

Насиконоподобные соединения $\text{Na}_{1-x}\text{M}_{1-x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Ni}$; $R = \text{Cr, Fe}$), согласно экспериментальным данным [1-3], имеют высокую ионную проводимость, до $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 600°C . В данной работе проведены первопринципные расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием программного пакета VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [4,5]. Исследовано влияние электронной корреляции (DFT+U) на электронную структуру $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Ni}$; $R = \text{Cr, Fe}$), а также процессы диффузии и (де)интеркаляции натрия ($\text{MR}(\text{MoO}_4)_3\text{--NaMR}(\text{MoO}_4)_3\text{--Na}_4\text{MR}(\text{MoO}_4)_3$). Установлена важная роль корреляционных эффектов, обусловленных кулоновским взаимодействием между электронами на одном узле, в формировании зонной щели, E_g этих молибдатов. Соединения $\text{NaMR}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg, Ni}$; $R = \text{Cr, Fe}$), согласно расчетам в схеме DFT+U, являются полупроводниками с величиной E_g 2–3 эВ, а метод DFT дает значительно меньшие величины (0–1 эВ). Установлены наиболее вероятные пути диффузии натрия. Предсказано, что в этих соединениях возможны низкие барьеры диффузии (до 0.14 эВ) и высокие электродные потенциалы. Согласно расчетам в рамках DFT и DFT+U, самый высокий потенциал должен быть у $\text{NaMgFe}(\text{MoO}_4)_3$.

Проведенные исследования показали, что эти молибдаты имеют электрохимические характеристики, схожие с характеристиками известных сульфатов и фосфатов со структурой насикона, и также являются перспективными материалами для натриевых батарей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-12-00395).

- [1] Kotova I.Y., Kozhevnikova N.M. // Russ. J. Appl. Chem. 2003. Т. 76. № 10. С. 1572–1576.
 [2] Kozhevnikova N.M., Imekhenova A. V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Т. 51. № 4. С. 537–540.
 [3] Kozhevnikova N.M., Imekhenova A. V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Т. 54. № 4. С. 638–643
 4] Kresse G, Hafner J. //Phys Rev B. 1994. Т. 49, № 20. С. 14251–14269.
 [5] Kresse G, Furthmüller J. //Comput Mater Sci. 1996. Т. 6, № 1. С. 15–50.

ЭНТАЛЬПИЯ СМЕШЕНИЯ ИОННО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ РУБИДИЙ-ВИСМУТ

С.В. Станкус, А.Р. Хайрулин
ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: stankus@itp.nsc.ru

Жидкие сплавы щелочных металлов с висмутом относятся к уникальному классу так называемых ионно-металлических расплавов, в которых, помимо металлического типа связи, в той или иной степени проявляется ионная связь. Это приводит к необычному поведению температурных и концентрационных зависимостей многих физических свойств таких систем. Следует, однако, отметить, что теория этого явления разработана недостаточно полно. В первую очередь это обусловлено отсутствием подробных и надежных экспериментальных данных по многим физико-химическим и, в частности, по калорическим свойствам жидких сплавов, в которых проявляется ионный характер межатомного взаимодействия.

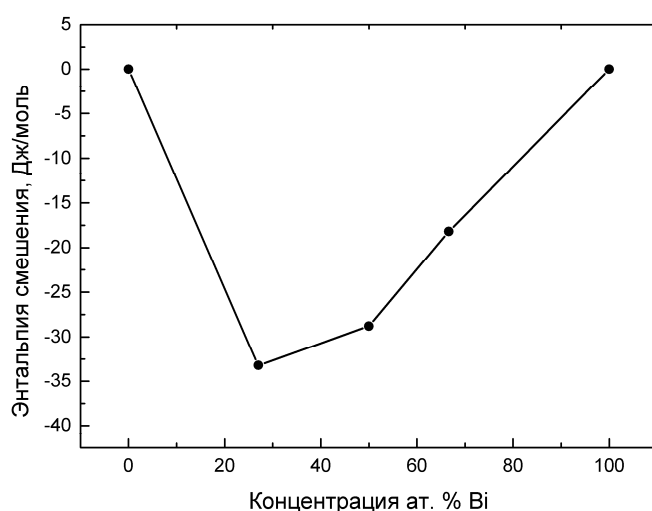


Рис. 1. Концентрационная зависимость энтальпии смешения расплавов системы рубидий-висмут при 1000 К

Измерения энтальпии сплавов системы рубидий-висмут выполнены с использованием массивного калориметра смешения с изотермической оболочкой [1] в интервале температур 425–1125 К твердого и жидкого состояний. Сплавы приготавливались из компонентов чистотой 99.9 мас. % (Rb) и 99.98 масс. % (Bi). Все операции по заполнению и герметизации ампулы (12X18H10T) проводились в перчаточном боксе с аргон-вой атмосферой.

Первичные данные аппроксимировались методом наименьших квадратов степенными полиномами. Оцениваемая погрешность энтальпии расплавов, приведенная к 298.15 К, составляла 0.4-0.5%. На рис. 1 приведена концентрационная зависимость энтальпии смешения жидких сплавов, которая была определена по результатам наших измерений и данных по энтальпии образования соединений системы рубидий-висмут при 298.15 К [2]. Значительное отклонение калорических свойств от законов для идеальных растворов косвенно подтверждает предположение о существовании в расплаве комплексов с частично ионным характером межатомного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-19-10023-П).

[1] Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. // ПТЭ. 2017. № 4. С. 150-156.

[2] Воронин Г.Ф., Герасимов Я.И., Мухамеджанова Н.М. // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 12. С. 2941–2943.

БРОМИРОВАННАЯ УГЛЕРОДНАЯ САЖА ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

¹Столярова С.Г., ²Федосова А.А., ¹Баскакова К.И., ¹Федосеева Ю.В.,
¹Булушева Л.Г., ¹Окотруб А.В.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НГУ, Новосибирск, Россия
e-mail: stolyarova@niic.nsc.ru

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) рассматривают как будущую замену литий-ионных источников питания из-за меньшей стоимости соединений натрия и большей плотности энергии [1]. Однако натрий труднее интеркалирует в графит по сравнению с литием [2]. Углеродные структуры с большим межплоскостным расстоянием и порами обладают хорошей емкостью по натрию за счет интеркаляции натрия между слоями и накоплению натрия в порах [3]. Углеродная сажа, полученная электродуговым методом, содержит фрагменты нанохорнов, полых конических структур, что должно обеспечивать эффективную интеркаляцию натрия в углеродный материал. Исходно сажа может содержать закрытые нанохорны и поры и/или обладать небольшим межплоскостным расстоянием, что можно исправить, модифицируя структуру и состав материала.

В работе использовалась углеродная сажа, полученная электродуговым методом испарением твердого графитового электрода в атмосфере гелия при токе дуги 500 А и напряжении 50 В. Образцы для исследования были взяты с экрана, установленного вокруг реакционной зоны. Для модификации использовались два основных подхода: термическое окисление на воздухе при 500 °С для создания вакансионных дефектов и бромирование молекулярным бромом при комнатной температуре. Все образцы исходной и модифицированной сажи были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС). Взаимодействие с натрием было изучено путем циклирования материалов в натрий-ионных полужайках в диапазоне напряжений 0.01-2.5 В в гальваностатическом режиме. Исследование показало, что комбинация термического окисления и бромирования приводит к увеличению емкости материала более чем в 2 раза до 120 и 60 мАч/г при плотностях тока 0.1 и 2 А/г.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10068).

- [1] Slater, M. D., Kim, D., Lee, E., & Johnson, C. S. //Advanced Functional Materials, (2013). 23(8), 947-958.
[2] Moriwake, H., Kuwabara, A., Fisher, C. A., & Ikuhara, Y. //RSC advances (2017). 7(58), 36550-36554.
[3] Fedosova, A. A., Stolyarova, S. G., Shubin, & Bulusheva, L. G. //Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures (2020), 1-7.

**НЕКОВАЛЕНТНЫЕ НАНОГЛИКОКОНЬЮГАТЫ ФЛАВОНОИДОВ
И НАНОБИОКОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ:
ПОЛУЧЕНИЕ, ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ,
СИНТЕТИЧЕСКИЙ И БИМЕДИЦИНСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ**

¹Сухов Б.Г., ¹Трофимов Б.А., ²Рэгдел Д.

¹ИрИХ СО РАН, Иркутск, Россия

²IChChT MAS, Peace avenue, 54B, Ulaanbaatar, Mongolia

e-mail: boris_sukhov@mail.ru

Развиваются подходы к синтезу нанобиокомпозитов с востребованным необычным комплексом физико-химических и биологических свойств, обусловленных природой входящих в состав композитов как биополимерной, так и неорганической наночастиц [1-12].

Установлено, что в растениях и других живых системах водорастворимые полисахариды и практически нерастворимые в воде флавоноиды могут существовать в виде нативных хорошо растворимых в воде нековалентных наногликоконъюгатов флавоноидов. Реализован встречный синтез подобных наногликоконъюгатов, а также разнообразных гибридных неорганно-органических нанобиокомпозитов.

В докладе будет обсуждаться получение, особенности строения, синтетический и биомедицинский потенциал новых наноматериалов на основе нековалентных наногликоконъюгатов флавоноидов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-53-44002_Монг_а), а также Программы интеграционных исследований ИНЦ СО РАН “Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей”.

- [1] Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Александрова Г.П. и др. // ДАН. 2003. Т. 393, № 5. С. 634–635.
 [2] Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Медведева С.А. и др. // Физ. Мезомех. 2004. Т. 7, № S1-2. С. 139-142.
 [3] Трофимов Б.А., Сухов Б.Г., Носырева В.В. и др. // ДАН. 2007. Т. 417, № 1. С. 62–64.
 [4] Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Ермакова Т.Г. и др. // ДАН. 2009. Т. 427, № 2. С. 790–792.
 [5] Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Богомяков А.С. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2010. № 12. С. 2261–2265.
 [6] Petrova M.V., Kiryutin A.S., Savelov A.A. et al. // Appl. Magn. Res. 2011. V. 41, № 2-4. P. 525-536.
 [7] Shurygina I.A., Sukhov B.G., Fadeeva T.V. et al. // Nanomed.: NBM. 2011. V. 7, № 6. P. 827-833.
 [8] Gasilova E.R., Matveeva G.N., Aleksandrova G.P. et al. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117, № 7. P. 2134-2141.
 [9] Lesnichaya M.V., Sukhov B.G., Aleksandrova G.P. et al. // Carbohydr. Polym. 2017. V. 175. P. 18-26.
 [10] Lesnichaya M.V., Shendrik R.Y., Sukhov B.G. // J. Lumin. 2019. V. 211. P. 305–313.
 [11] Aleksandrova G.P., Lesnichaya M.V., Dolmaa G. et al. // Envir. Res. 2020. V. 190, Article No 109878. DOI: 10.1016/j.envres.2020.109878.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСУЛЬФИДА МЕДИ-ХРОМА, ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОИДАМИ

Коротаев Е.В., Сыроквашин М.М., Филатова И.Ю., Сотников А.В.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: syrokvashin@niic.nsc.ru

Слоистые дисульфиды меди-хрома $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ (M – переходной или редкоземельный металл, $x = 0-0.40$) представляют собой класс функциональных соединений, обладающих широким спектром физических свойств, интересных с точки зрения практического применения для современной электроники: термоэлектричество [1, 2], ионная проводимость [3, 4], магнитные свойства [5, 6], колоссальное магнетосопротивление и фазовый переход металл-диэлектрик [7].

Катионное замещение атомов хрома в составе исходной CuCrS_2 -матрицы является одним из наиболее эффективных методов контролируемого изменения её электрофизических и магнитных свойств. Наиболее интенсивно исследуемым классом соединений на основе CuCrS_2 -матрицы являются катион-замещённые твёрдые растворы $\text{CuCr}_{1-x}\text{M}_x\text{S}_2$ (M = V, Mn, Fe). Однако особый интерес представляет катионное замещение ионами редкоземельных металлов (РЗМ), так как проявление интересных физических свойств является характерным для халькогенидов РЗМ. Необходимо отметить, что природа данных свойств, прежде всего, обусловлена особенностями заполнения и строения 4f-оболочек. В этой связи, в рамках проведенного исследования, было выполнено комплексное экспериментальное и теоретическое изучение особенностей электронного строения и термоэлектрических свойств катион-замещённых дисульфидов $\text{CuCr}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{S}_2$ (Ln = La, Ce, Eu, Gd), допированных лантаноидами начала и середины ряда:

- исследованы температурные зависимости коэффициента Зеебека и статической магнитной восприимчивости в широком температурном интервале (100-770 K);
- изучено распределение интегральной электронной плотности на основании данных рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии;
- проведено экспериментальное и кватово-химическое исследование характера распределения атомных парциальных вкладов в плотность занятых и свободных состояний $\text{CuCr}_{0.99}\text{Ln}_{0.01}\text{S}_2$.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10073).

- [1] E.V.Korotaev, M.M. Syrokvashin, I.Yu.Filatova et al. J. Electron. Mater. 47, 3392 (2018).
- [2] A. L. Hansen, T. Dankwort, H. Groß et al. J. Mater. Chem. C 36, 9331(2017).
- [3] G.R. Akmanova, A.D. Davleshina, Lett.Mater. 3, 76 (2013).
- [4] R.F. Almukhametov, R.A. Yakshibaev et al. Phys. Stat. Sol. (b) 236, 29 (2003).
- [5] E.V. Korotaev, M.M. Syrokvashin, I.Yu. Filatova et al. Vacuum 179, 109390 (2020).
- [6] A. Karmakar, K. Dey, S. Chatterjee et al. Appl. Phys. Letters 104, 052906 (2014).
- [7] G. Abramova, A. Pankrats, G. Petrakovskii et al. J. of Appl. Phys. 107, 093914.1 (2010).

НОВЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИД-СОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦ РЗЭ

¹Тарасенко М.С., ¹Наумов Н.Г., ²Малютина-Бронская В.В., ²Залесский В.Б.
¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь
e-mail: tarasen@niic.nsc.ru

Оксосульфиды и оксогалогениды, также как и оксосиликаты РЗЭ давно зарекомендовали себя как отличные неорганические люминофоры [1]. Данные матрицы привлекают внимание исследователей своей прозрачностью, твердостью влаго- и термостойкостью, а также фотофизическими свойствами, присущими катионам РЗЭ. Переход от матриц оксосульфидов РЗЭ к оксоселенидам и от оксосиликатов к сульфидсодержащим силикатам должно сказываться на люминесцентных и сцинтилляционных характеристиках материала за счет введения более тяжелых атомов в координационное окружение РЗЭ.

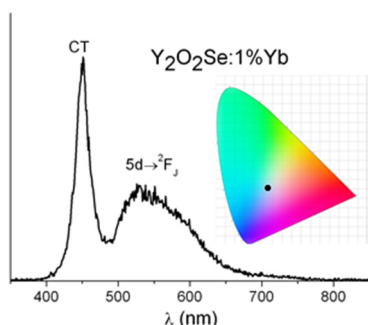


Рис. 1 Спектр излучения $Y_2O_2Se:Yb$ при $\lambda_{ex}=980nm$. Цвет свечения на CIE 1931.

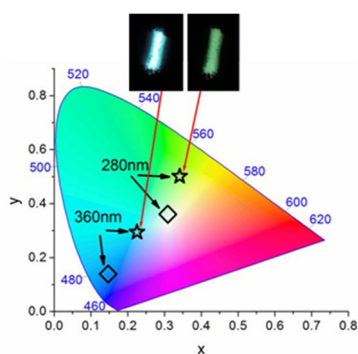


Рис. 2 Цвет свечения на CIE 1931 для $Y_4S_3Si_2O_7:Tb$ (звезда) и $Y_4S_3Si_2O_7$ (ромб) при $\lambda_{ex}=280nm$ и $360nm$.

В данной работе приводятся результаты исследования оптических свойств оксоселенидов иттрия, активированных ионами оптически активных РЗЭ. Соединения RE_2O_2Se были получены по новой методике синтеза, разработанной в нашей лаборатории [2]. Для матрицы была оценена ширина запрещенной зоны, равная 3.2эВ для Y_2O_2Se . Исследовали фотолюминесцентные свойства для ряда образцов с ионами-активаторами (Ce-Nd, Sm, Eu, Tb - Yb). Образцы с трехвалентными Pr-Nd, Sm, Tb - Yb демонстрируют стоксову люминесценцию, характерную для данных ионов лантанидов. Образцы с Ce и Eu при комнатной температуре не демонстрируют люминесцентных свойств, при охлаждении жидким азотом демонстрируют характерное красное свечение. Также была исследована антистоксова люминесценция (апконверсионная) для матрицы Y_2O_2Se активированной Er^{3+} или Yb^{3+} . Образец, активированный эрбием, имеет зеленое свечение, тогда как образец, активированный иттербием, имеет белое свечение. Была отработана методика синтеза, получены и охарактеризованы твердые растворы $RE_4S_3(Si_2O_7)$, где $RE = Y, Eu, Tb$ [3]. Для образцов состава $Y_4S_3(Si_2O_7):Tb$ исследованы фотолюминесцентные свойства и обнаружено что сама матрица имеет свечение в синей области, а цвет свечения сильно зависит от длины волны возбуждения и может варьироваться от синего до зеленого.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-53-00036 Бел_а).

- [1] Shionoya S., Yen W. M., Yamamoto H. Phosphor Handbook. – CRC Press, 2006. – 944 p.
[2] M.S. Tarasenko, A.S. Kiryakov, A.A. Ryadun, N.V. et al. // Mater. Today Comm. 2019, V. 21, 100665.
[3] Tarasenko M.S., Berezin A.S., Kiryakov A.S. et al. // J. Solid State Chem. 2018, V. 265, p. 36-41.

МЕМБРАННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ

¹Тойкка А.М., ¹Пулялина А.Ю., ²Полоцкая Г.А., ¹Ростовцева В.А., ¹Татауров М.В.
¹СПбГУ, Санкт-Петербург, Петергоф, Россия
²ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.toikka@spbu.ru

Полигетероарилены – полимеры гетероароматической структуры – характеризуются высокой термической и химической устойчивостью, повышенными деформационно-прочностными свойствами и другими практически важными параметрами. Для мембранной технологии важна их способность к изменению морфологии при введении модификаторов. Используя указанные свойства и возможности, авторы разработали ряд мембранных материалов на основе полигетероариленов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, для применения в процессах первапорации, ультрафильтрации и газоразделения. Учитывая особенности тематики симпозиума, в настоящем сообщении представлены некоторые аспекты разработки и исследования мембран, модифицированных преимущественно неорганическими модификаторами.

На основе промышленного полигетероарилена, сополиимида P84 (HP Polymer GmbH, Австрия) разработаны мембраны, модифицированные наноалмазами (НА). Высокая поверхностная активность и другие свойства НА позволили получить новые мембраны, эффективность которых продемонстрирована в процессах газоразделения (выделение водорода из природного газа) и первапорации. В последнем случае рассматривалась очистка этил-трет-бутилового эфира (оксигенатная добавка к бензину и дизельному топливу) из смеси с этанолом, образующейся в ходе промышленного синтеза.

Разработанные мембраны на основе сополиимида P84 с различным содержанием эндоэдрического фуллера C60 с инкапсулированным атомом железа были применены для органотермической первапорации смеси метанол-ацетат. Максимальный эффект от введения указанных наночастиц достигается для мембран, содержащих 0,5 масс. % эндофуллера. Отмечено, что при дальнейшем увеличении содержания модификатора фактор разделения резко уменьшается.

Наконец, в этой части наших работ, отметим разработанные мембраны на основе термически преобразованных полимеров и комплексов из полиамидоимидокислоты и полибензоксазинимида и ионов Cu(I). Эти мембраны были протестированы при первапорационном разделении ряда смесей органических жидкостей, включая смесь метанол – метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), образующейся в ходе синтеза МТБЭ – наиболее распространенной несвинцовой оксигенатной топливной добавкой.

В докладе рассматриваются также другие примеры мембран и их тестирования, в первую очередь, для промышленно значимых целей. В целом результаты иллюстрируют перспективность применения неорганических модификаторов для существенного улучшения эксплуатационных характеристик полимерных мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10164).

- [1] Pulyalina A.Yu., Putintseva M.N., Polotskaya G.A., et al. // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. № 2. P. 99–106.
[2] Polotskaya G., Putintseva M., Pulyalina A., Gofman I., Toikka A. // Polymers. 2018. V. 10. Article 1108.
[3] Pulyalina A., Faykov I., Nesterova V. et al. // Polymers. 2020. V. 12. Article 645.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДСПЕРСНЫХ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

^{1,2}Удалова Т.А., ¹Восмериков С.В., ¹Григорьева Т.Ф., ¹Девяткина Е.Т., ¹Ляхов Н.З.
¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НГТУ, Новосибирск, Россия
 e-mail: udalova@solid.nsc.ru

Экзотермические реакции механохимического восстановления твердых смесей оксидов активным металлом с получением высокодисперсных порошков металлов выгодно отличаются от других методов синтеза высокодисперсных металлов короткими временами синтеза и устранением ряда экологических проблем. Реакции восстановления WO_3 (MoO_3) и $MgWO_4$ ($MgMoO_4$) магнием являются чрезвычайно экзотермическими ($\Delta_rH^\circ_{298} \sim -1000$ кДж), энтальпии реакций синтеза $MgWO_4$ ($MgMoO_4$) из WO_3 (MoO_3) с MgO на порядок ниже ($\Delta_rH^\circ_{298} \sim -70$ кДж). Механохимические реакции проходят с одновременным измельчением вещества, ускорением массопереноса, увеличением площади контактной поверхности, активации механохимического взаимодействия с формированием композитов $W(Mo)/MgO$ – порошковых смесей высокодисперсных частиц металла и оксида активного металла.

Механическая активация смеси порошков WO_3 (MoO_3) и MgO , а также механохимическое восстановление WO_3 (MoO_3) и $MgWO_4$ ($MgMoO_4$) магнием, различных стехиометрических составов, проводили в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице. Рентгенофазовый анализ (РФА) – на дифрактометре D8 ADVANCE ($CuK\alpha$ -излучение) ($\lambda = 1.54\text{Å}$). Исследования морфологии полученных образцов выполнялись методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Hitachi TM 1000, Япония, с приставкой энергодисперсионного анализа (EDS)).

Процесс механической активации восстановления WO_3 магнием завершается к 8 мин. активации с формированием композита W/MgO ; MoO_3 к 12 мин. с формированием композита Mo/MgO . Механохимические синтезы $MgWO_4$ ($MgMoO_4$) из WO_3 (MoO_3) с оксидом магния, завершаются к 8 мин. активации. Процессы механической активации восстановления синтезированных $MgWO_4$ ($MgMoO_4$) магнием завершаются к 8 мин. активации с формированием композитов $W(Mo)/MgO$.

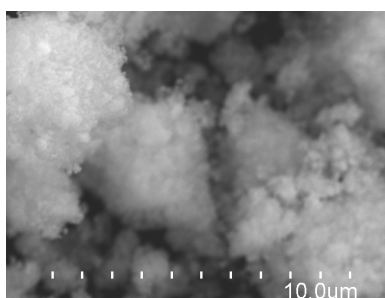


Рис. 1. СЭМ высокодисперсного W

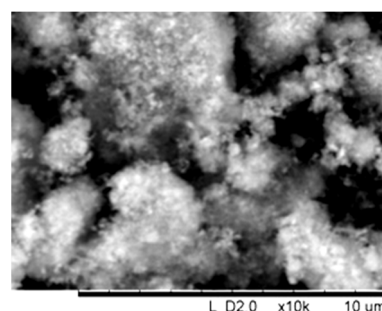


Рис. 2. СЭМ высокодисперсного Mo

Частицы высокодисперсного вольфрама (молибдена), отделенные из $W(Mo)/MgO$ кислотным растворением оксида магния имеют размеры ~ 0.1 мкм, агрегированы в более крупные, с размерами 2–4 мкм. Методом энергодисперсионного анализа показано, что содержание Mg в высокодисперсных порошках вольфрама (молибдена) менее 2 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект №. АААА-А17-117030310277-6).

ДИЗАЙН ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ОКТАЭДРИЧЕСКИХ КЛАСТЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ

Улантиков А.А., Гайфулин Я.М., Сухих Т.С., Миронов Ю.В.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: ulantikov@niic.nsc.ru

Координация различных N-донорных органических лигандов к кластерным ядрам $\{Re_6Q_8\}^{2+}$ (Q = S или Se) позволяет варьировать количество окислительно-восстановительных (ОВ) процессов, принадлежащих как кластерному ядру, так и лигандному окружению [1, 2]. Такие электрохимически активные октаэдрические кластеры являются объектом исследовательского интереса уже более двух десятилетий. Кроме богатой электрохимии, эти соединения проявляют яркую люминесценцию, каталитическую активность и являются удобными строительными блоками для получения супрамолекулярных соединений различной размерности [3].

В данной работе мы представляем ряд новых кластерных соединений с общей формулой $[Re_6Q_8(L')_4(L'')_2]$, где Q = S или Se; L' = 4,4'-бипиридин, 4-фенилпиридин, 4-*трет*-бутилпиридин, 4,4'-винилдипиридин или пиразол; L'' = Cl⁻, Br⁻ или CN⁻.

Комплексы с 4,4'-винилдипиридин и пиразолом, с формулами $[Re_6Q_8(vbpy)_4Cl_2]$ и $[Re_6Se_8(pz)_4(CN)_2]$, соответственно, проявляют яркую эмиссию в красной области спектра, с временами жизни от 4 до 10 мкс и квантовыми выходами порядка 2%. Кластерный комплекс $[Re_6Q_8(4,4'-bpy)_4Hal_2]$, растворимый в ДМСО и N-метилпиролионе, проявляет несколько последовательных обратимых лиганд-центрированных процессов в отрицательной области потенциала, в то время как в положительной области отсутствует обратимый процесс окисления кластерного ядра (24/23 кластерных валентных электрона), свойственный большинству соединений такого типа. Изоструктурный кластерный комплекс с 4-фенилпиридином является нерастворимым, поэтому его электрохимические свойства были изучены твердотельными методами электрохимического анализа. В случае соединений с 4-*трет*-бутилпиридином $[Re_6Q_8(TBP)_4Hal_2]$, растворимых в большинстве органических растворителей, впервые для октаэдрических комплексов рения наблюдается несколько обратимых ОВ процессов в положительной области потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-70112).

- [1] Yoshimura T., Umakoshi K. et al. //Inorg. Chem. 2000. Т. 39, № 8. С. 1765-1772.
[2] Yoshimura T., Suo C. et al. //Inorg. Chem. 2010. Т. 49. № 2. С. 531-540.
[3] El Osta R., Demont A. et al. //Int. J. Inorg. Chem. 2015. Т. 641. № 6. С. 1156-1163.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ СОЛИ $(C_4H_9)_4NBF_4$ В ПОРАХ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ MIL-101(Cr)

¹Улихин А.С., ^{1,2}Уваров Н.Ф., ¹Пономарева В.Г.,
^{2,3}Коваленко К.А., ^{2,3}Дыбцев Д.Н., ^{2,3}Федин В.П.

¹ ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

³ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: a.ulihin@gmail.com

Металлоорганические полимеры представляют собой новые перспективные материалы, характеризующиеся кристалличностью и высокой пористостью. Ранее Пономаревой и соавторами [1, 2] было показано, что данные соединения могут быть использованы в качестве мезопористых матриц композитных протонных твердых электролитов на основе кислых солей и различных кислот. В данной работе представлены результаты исследования проводимости композиционных твердых электролитов, полученных введением тетрафторбората тетра-*n*-бутиламмония $n-(C_4H_9)_4NBF_4$ в поры металлоорганической полимерной матрицы MIL-101(Cr).

Композиционные твердые электролиты были синтезированы из предварительно дегидратированных исходных компонентов, которые тщательно перемешивались в сухом боксе и выдерживались в вакуумном шкафу при $T = 160^\circ C$. Измерения проводились в вакууме в диапазоне температур $60-150^\circ C$ на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A.

Синтезированы композиционные твердые электролиты $(1-x)(C_4H_9)_4NBF_{4-x}MIL-101(Cr)$. Анализ термических свойств методом дифференциальной сканирующей калориметрии показал, что с увеличением концентрации гетерогенной добавки тепловой эффект, обусловленный плавлением ионной соли, изменяется не монотонно и исчезает при концентрации гетерогенной добавки $x \sim 0.35$ мольн. доли. Это свидетельствует о том, что при концентрациях MIL-101(Cr) выше 0.35 мольн. доли, тетрафторборат тетрабутиламмония находится в аморфном состоянии. Рентгенофазовый анализ композитов подтверждает, что ионная соль в композитах находится в аморфном состоянии, о чем свидетельствует тот факт, что уже при $x = 0.283$ рефлекс $(C_4H_9)_4NBF_4$ практически отсутствуют. Исследование температурной зависимости проводимости композитов в широком диапазоне составов показало, что проводимость изменяется не линейно и проходит через максимум, наблюдающийся при $x \sim 0.32-0.35$ мольн. доли. Это хорошо согласуется с данными термического и рентгенофазового анализов и свидетельствует о том, что проводимость осуществляется вдоль границы раздела фаз $(C_4H_9)_4NBF_4/MIL-101(Cr)$, максимальное количество которых приходится на композиты, в которых у гетерогенной добавки заполнены все доступные для внедрения ионной соли поры. Проводимость композитов достигает значения $2 \cdot 10^{-4}$ См/см при $150^\circ C$ для $x = 0.325$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-04039).

[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] Dybtsev D.N., Ponomareva V.G., Aliev S.B., Chupakhin A.P., Gallyamov M.R., et. al. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V.6, P. 5161-5166.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОГО АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО ГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ И РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С НАТРИЕМ

¹Федосеева Ю.В., ¹Шляхова Е.В., ¹Ворфоломеева А.А., ^{1,2}Гребенкина М.А.,

¹Булужева Л.Г., ³Макарова А.А., ^{1,2}Окотруб А.В.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

³Physical Chemistry, Institute of Chemistry and Biochemistry,

Free University of Berlin, 14195 Berlin, Germany

e-mail: fedoseeva@niic.nsc.ru

По принципу работы и энергетическим характеристикам натрий-ионный аккумулятор (НИА) близок к литий-ионному (ЛИА) при этом натрий во много раз дешевле лития. Однако из-за большего размера натрия не внедряется в графит – анодный материал, используемый в ЛИА. Для создания емких НИА необходимы новые анодные материалы с улучшенными характеристиками. Пористые азотсодержащие графитовые наноматериалы представляют собой трехмерный углеродный каркас, состоящий из разупорядоченных графитовых слоев с внедренными атомами азота. Они обладают высокими удельной площадью поверхности, пористостью, электропроводностью, химической стабильностью и поэтому являются перспективными электродными материалами для различных электрохимических источников тока. Для этого было проведено исследование строения пористого азотсодержащего углеродного материала, полученного в результате термического разложения тартрата кальция и химического осаждения паров ацетонитрила при температурах синтеза 650-850°C.

Исследование морфологии, текстуры, состава и строения азотсодержащих графитовых материалов было проведено методами просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопией комбинационного рассеяния света, методом низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS). Было выявлено уменьшение объема и удельной площади поверхности с ростом температуры синтеза, при этом степень атомного упорядочения в графитовых слоях и концентрация азота увеличивается. Атомы азота находятся в четырех различных химических состояниях, соотношение между которыми изменяется с температурой.

В данной работе для понимания влияния структурных особенностей углеродных наночастиц на интеркаляцию натрия использовались методы РФЭС и NEXAFS с применением синхротронного излучения. Эксперименты проводились с использованием оборудования Российско-Германского канала на станции синхротронного излучения БЭССИ II в Берлине. Натрий осаждался на поверхность азотсодержащего углеродного наноматериала посредством термического испарения натрия содержащего источника в вакууме. С помощью квантово-химического моделирования и РФЭС спектроскопии были выявлены изменения, которые произошли в электронном строении углеродных нанотрубок в результате взаимодействия с натрием. Из NEXAFS N K-спектров было показано, что атомы щелочных металлов связываются с внедренными атомами азота. Были проведены измерения электрохимических характеристик и электрохимического импеданса натриевых батареек, с рабочими электродами из исследуемых образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10068).

ПРИРОДА ГИГАНТСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА K_2NiF_4 .

^{1,3}Чупахина Т.И., ²Мельникова Н.В., ^{1,2}Деева Ю.А., ¹Кадырова Н.И.

¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail:chupakhina@yandex.ru

Одной из ключевых проблем развития микроэлектроники в последние годы является получение материалов с высокими значениями диэлектрической проницаемости (ϵ). В связи с этим интенсивно исследуются сложные оксиды со структурой типа K_2NiF_4 (рис.1), Керамика на основе твердых растворов $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}M_yO_4$ ($M = Cu, Mg, Al$ и др)

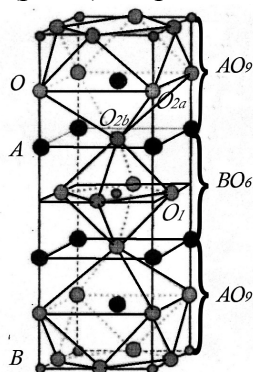


Рис. 1. Структура слоистых перовскитоподобных оксидов типа K_2NiF_4

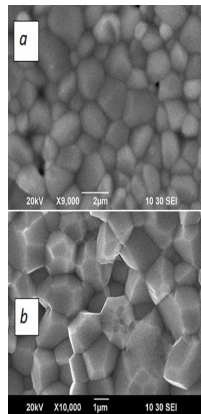


Рис. 2. Микрофотографии поверхности керамики $La_{1.8}Sr_{0.2}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_4$

характеризуется высокими значениями ϵ , но при этом характеризуются значительными диэлектрическими потерями [1, 2]. Целью проводимого в настоящее время цикла наших исследований является поиск керамических материалов с высокой частотно-независимой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь.

Исследована керамика на основе оксидных систем $Ln_{2-x}A_xM'_{1-y}M_yO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$; $A = Sr, Ca$; $M, M' = Cu, Co, Fe, Ti$)

Выявлены некоторые факторы и закономерности, влияющие на возникновения гигантских значений частотно-независимой диэлектрической проницаемости в керамике на основе сложных оксидов со структурой типа K_2NiF_4 :

- Слоистая структура оксида, в результате чего возникает межслоевая поляризация (Рис. 1).

- Вклад эффекта максвелла-Вагнера в увеличение ϵ . В сложных оксидах со структурой типа K_2NiF_4 эффект проявляется на плоскостях граней кристаллитов геометрической формы, что достигается термобарической обработкой керамики (Рис. 2b). Результатом термобарической обработки при давлениях 25-70 кБар является увеличение ϵ как минимум, на порядок.

- Искажение октаэдров (удлинение связи ($B - O_2$), возможно, регулирует зависимость ϵ от частоты. Анизотропия в антипризмах AO_9 оказывает влияние на величину диэлектрических потерь.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-33-90239).

[1] Krohns S. et al. //Applied Physics Letters. 2009, V. 94. P.122903.

[2]. Chupakhina T.I., Melnikova N.V., Kadyrova N.I. et al. //J.Eur.Ceram.Soc. 2019, V. 39(13). P. 3722-3729.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРОКУПРАТОВ С N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ

^{1,2}Шакирова О.Г., ^{1,2}Проценко А.Н., ²Куратьева Н.В.

¹КНАГУ, Комсомольск-на-Амуре, Россия

²ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: Shakirova_Olga@mail.ru

Благодаря способности изменять цвет при нагревании и охлаждении, галогенидные комплексы меди(II) могут быть интересны в качестве молекулярных сенсоров и термодатчиков. Данные о магнитных свойствах этих комплексов показывают, что они активны при достаточно низких температурах. В зависимости от состава и строения комплекса в них проявляются специфические обменные взаимодействия – антиферро- или/и ферромагнитные. В условиях же комнатных температур они могут быть востребованы как коммерчески доступные реагенты, увеличивающие «позитивную» контрастность изображения в ядерной магнитно-резонансной томографии. Галогенидные комплексы Cu(II) перспективны в качестве добавок к катализаторам полимеризации и каталитическим системам на основе сверхкислотных ионных жидкостей в реакциях изомеризации легких бензиновых фракций, активаторов и ретардантов роста растений.

Нами синтезирован ряд новых галогенидных комплексов меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими катионами состава $R_m[CuCl_4] \cdot nH_2O$, где R – протонированные N-гетероциклы и их производные; $m = 1, 2$; $n = 0 \div 3$]. Соединения исследованы современными физико-химическими методами анализа – электронной и ИК-спектроскопией, дифференциальной сканирующей калориметрией (определены $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$), статической магнитной восприимчивостью. Для ряда изученных комплексов обнаружены монотропные фазовые переходы (определены E_a , $T_{ф.п.}$), которые относятся к типу ”порядок-беспорядок“ и сопровождаются термохромизмом.

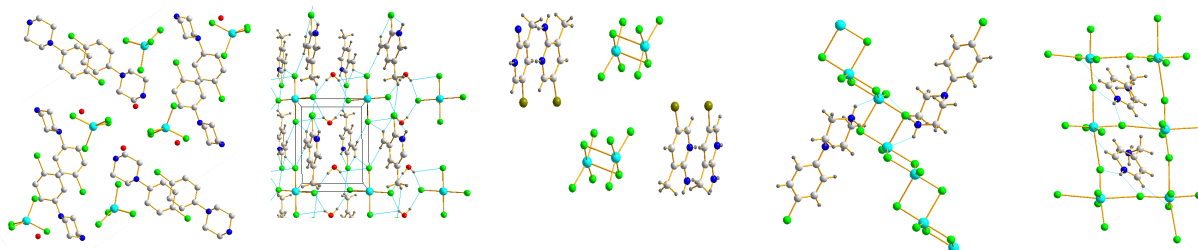


Рис. 1. Многообразие координационных возможностей для аниона $[CuCl_4]^{2-}$

Кристаллическое строение комплексов меди(II) доказано прямым методом рентгеноструктурного анализа. Данные РСА показали, что в кислых средах характерно образование анионных комплексов тетраэдрического или плоско-квадратного строения. При этом квадратный координационный узел способен достраиваться до тетрагонально-пирамидального или октаэдрического за счет атомов хлора соседних анионов, что приводит к образованию димерных или полиядерных комплексов (рис. 1). Геометрия координационного полиэдра $[CuCl_4]^{2-}$ зависит от природы гетероцикла и размеров его заместителей, от наличия и числа молекул кристаллизационного растворителя, а также от сил и типа связи между ними.

Магнитометрия (SQUID) показывает, что в полиядерных структурах проявляются как умеренный ферромагнитный обмен (~ 13 К) для перовскитовых слоистых материалов, так и антиферромагнитный обмен ($\sim -2 \div 7$ К) для лестничных и линейных цепочечных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-63-46026).

ДИНАМИКА ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЙ-ЦЕРИЕВОГО СПЛАВА В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И АМОРФНОМ СОСТОЯНИЯХ

Шевченко В.Г., Киселев А.И., Конюкова А.В.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

На основе представлений о коллективных колебаниях ионов в объеме металлических систем произведена оценка частоты колебаний молекулы кислорода на поверхности алюминий-цериевого сплава. С использованием этих данных и полученных на основе данных оптического эксперимента теплот адсорбции кислорода на поверхности этого сплава в аморфном и поликристаллическом состояниях произведена численная оценка по закону Генри изобары физической адсорбции. Показано, что изменение электронной структуры сплава при расщеплении полосы проводимости для аморфного состояния существенно влияет на качественные характеристики процесса адсорбции. Начальные стадии окисления поверхности твердого тела характеризуются процессами физической адсорбции. Интерес к физической адсорбции обусловлен тем, что она представляет собой первый шаг на пути к химической адсорбции и начальная температура стадии хемосорбции может определяться равновесным количеством вещества, осевшем на этапе физической адсорбции. При этом существуют определенные трудности получения данных эксперимента при малой плотности покрытия, когда атомы кислорода еще не достигли упорядоченного состояния на поверхности твердого тела [1].

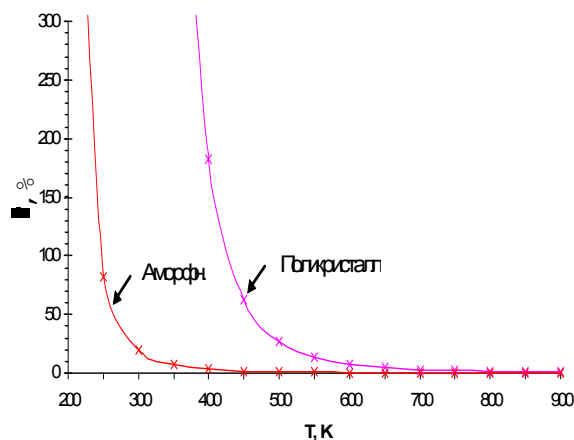


Рис. 1. Изобара адсорбции кислорода на сплаве Al – 8 ат.% Се в аморфном и поликристаллическом состоянии.

Используя результаты для аморфного и поликристаллического состояний сплава Al – 8 ат. % Се, были получены изобары адсорбции кислорода при комнатной температуре (рис. 1). Разница в расположении этих изобар на температурной шкале координат показывает на существенное влияние величин теплоты адсорбции на динамику покрытия кислородом поверхности сплава на этапе действия процессов, характерных для физической адсорбции.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, № АААА-А19-119031890028-0, а также при поддержке проекта РФФИ № 18-03-00051.

[1] Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 488 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ
ПЛАТИНОВЫХ И РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

^{1,2}Шефер К.И., ¹Рогожников В.Н., ^{1,2}Ковтунова Л.М., ¹Ларина Т.В.,
^{1,2}Стонкус О.А., ¹Супрун Е.А., ¹Четырин И.А.
¹ИК СО РАН, Новосибирск, Россия
²НГУ, Новосибирск, Россия
e-mail: shefer@catalysis.ru

В последние годы активно изучаются катализаторы, нанесенные на структурированные носители, в том числе на металлические сетки. Такие катализаторы обладают высокой активностью благодаря высокому тепло-и массопереносу, низкому перепаду давлений, высокой концентрации нанесенного катализатора в единице объема реактора. В данной работе рассмотрены катализаторы реакции парциального окисления углеводородов. Эта реакция может применяться для получения водорода, синтез-газа, различных синтетических продуктов. Перечисленные особенности структурированных катализаторов делают их перспективными для использования в реакции парциального окисления.

Проведено сравнение свойств платиновых, родиевых катализаторов порошковых и структурированных. При приготовлении катализаторов активный компонент наносился на высокотемпературный алюмооксидный носитель, полученный прокаливанием гидроксида байерита при 800°C. В случае структурированных катализаторов байерит наносили на фехрелевую сеть, затем посредством температурной обработки получали оксид. Для определения роли предшественника использовали разные предшественники активного компонента: нитраты и хлориды. Полученные носители и катализаторы исследовали комплексом физико-химических методов. Предварительно охарактеризованы носители катализаторов. Определены фазовый состав, дисперсность и состояние активного компонента в полученных катализаторах. Тестирование катализаторов в реакции показало, что использование родиевых катализаторов приводит к большему содержанию водорода и монооксида углерода по сравнению с использованием платиновых катализаторов. Применение биметаллических катализаторов дает лучшие результаты при проведении реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00595)

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПИРИМИДИНА

^{1,2}Шеховцов Н.А., ^{1,2}Виноградова К.А., ¹Берёзин А.С., ¹Сухих Т.С.,

³Кривопапов В.П., ³Николаенкова Е.Б., ^{1,2}Бушуев М.Б.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

³НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: shna1998@mail.ru

В последнее десятилетие возрастает интерес к исследованию фото- и электролюминесценции координационных соединений серебра(I). С одной стороны, фотофизические свойства комплексов Ag(I) менее изучены, чем свойства координационных соединений его соседей по подгруппе – Cu(I) и Au(I), с другой стороны, остаётся нерешенной проблема низкой фотостабильности соединений Ag(I) как при исследовании эмиссионных свойств, так в использовании их в прикладных целях. Одним из вариантов решения проблемы низкой фотостабильности соединений серебра(I) может служить использование пи-акцепторных лигандов при синтезе комплексов, например, лигандов на основе пи-дефицитного пиримидинового цикла. Таким образом, цель данной работы заключается в синтезе и исследовании люминесцирующих координационных соединений серебра(I) с производными 4-пиразолилпиримидина (L^1 и L^2 , рис. 1).

Синтезированы комплексы $Ag_2(L^1)(NO_3)_2 \cdot H_2O$, $[Ag(L^1)_2]CF_3SO_3 \cdot H_2O$, $[Ag(L^1)_2]PF_6 \cdot H_2O$, $[Ag(L^1)(PPh_3)NO_3] \cdot H_2O$, $[Ag(L^1)(P(naph)_3)NO_3] \cdot H_2O$, $Ag(L^2)NO_3$, $[Ag(L^2)NO_3] \cdot CH_2Cl_2$, $[Ag(L^2)(PPh_3)CF_3SO_3]$, $[Ag(L^2)(PPh_3)NO_3] \cdot 0.5H_2O$, $[Ag(L^2)(PPh_3)BF_4] \cdot 0.5H_2O$. По данным РСА, молекула L^1 всегда проявляет бидентатную координацию к атомам серебра атомами азота N^3 пиримидинового и N^2 пиразольного циклов. Молекула L^2 координироваться к атомам серебра как бидентатным, так и тридентатным способами. Обнаружено, что комплекс $[Ag(L^2)(PPh_3)CF_3SO_3]$ является фотостабильным даже при длительном облучении как видимым, так и ультрафиолетовым светом. Комплекс обладает фотолюминесценцией в синей области спектра при комнатной температуре в твёрдом состоянии (рис. 2). При охлаждении полоса эмиссии демонстрирует батохромный сдвиг, интенсивность полосы растёт. Времена жизни возбуждённых состояний составляют 0.8 и 27 мс при 77 К. По данным квантовохимических расчётов, фосфоресценция комплексов обусловлена переносом заряда с молекул лигандов (L^2 и PPh_3) на атом серебра.

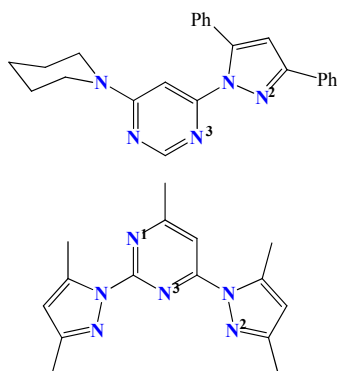


Рис. 1. Структуры L^1 (сверху) и L^2 (снизу)

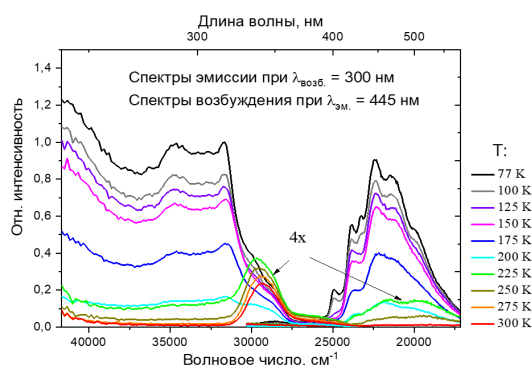


Рис. 2. Спектры эмиссии и возбуждения $[AgL^2(PPh_3)CF_3SO_3]$

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых учёных № МК-1219.2020.3 и частично гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований и правительства Новосибирской области № 18-43-540016 р_а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ Li В СТРУКТУРУ ЯРОЗИТА $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

¹Шиндров А.А., ²Кабанов А.А., ¹Косова Н.В.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²СамГТУ, Самара, Россия

e-mail: A.Shindrov@yandex.ru

Натриевый ярозит $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (NFSOH) с тригональной структурой (пространственная группа $R\bar{3}m$) получен гидротермальным синтезом при 150°C , а затем измельчен в шаровой мельнице с сажой для получения композиционного материала NFSOH/C. Исследованы кристаллическая и локальная структура, морфология, термическая стабильность, проводимость и электрохимические свойства NFSOH/C. Подробно изучен электрохимический ионный обмен Na^+ на Li^+ в NFSOH/C в гибридной Na/Li ячейке с использованием теоретических и экспериментальных методов. Согласно результатам DFT расчетов, структурно-стабильные смешанные фазы $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ (NLFSOH) со структурой Ярозита могут существовать вплоть до полного замещения ионов Na^+ на ионы Li^+ , однако экспериментально достичь это в полной мере не удалось. При циклировании NFSOH в гибридной Na/Li ячейке происходит обратимый переход из кристаллического в аморфное состояние с последующим разложением на Li_2SO_4 и Fe_2O_3 при длительном циклировании. Диффузионные каналы для ионов Na^+ и Li^+ в структурах NFSOH и LFSOH определяли при помощи метода полиэдров Вороного-Дирихле кристаллического пространства. На основании данных гальваностатического прерывистого титрования обнаружено, что значение среднего коэффициента диффузии в NFSOH увеличивается на два порядка после первого цикла как в Na ячейке, так и в гибридной Na/Li ячейке [1].

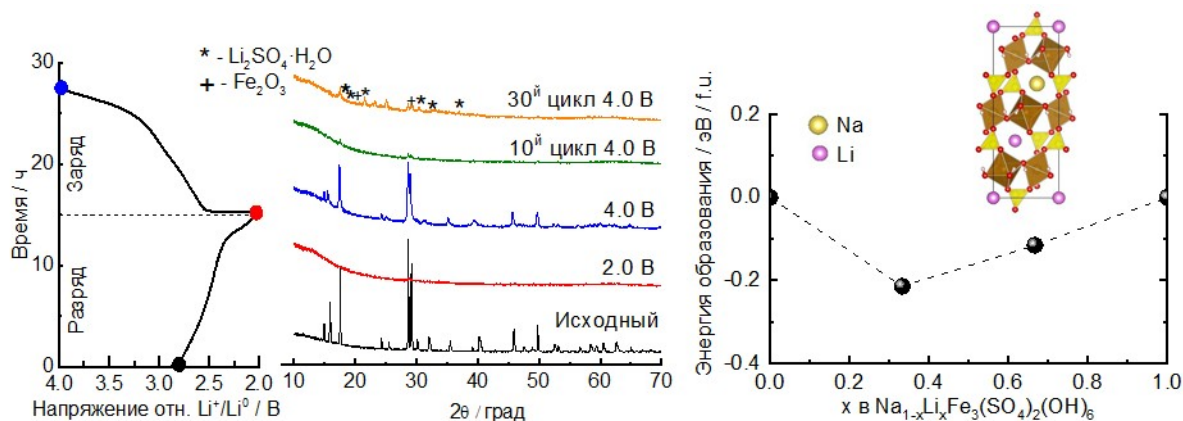


Рис. 1 Структурные изменения NFSOH/C в процессе обратимой интеркаляции ионов лития Li^+ (а), энергия образования для различных конфигураций в структуре NLFSOH (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90203).

[1] Kosova N.V, Shindrov A.A., Kabanov A.A. // Electrochim. Acta (2020) 136950.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136950>.

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ АЗОТДОПИРОВАННОГО ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА ИЗ КАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Шляхова Е.В., Федосеева Ю.В., Нищаклова А.Д.,
Ворфоломеева А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: shlyakhovaev@niic.sbras.ru

Пористые азотсодержащие углеродные структуры являются перспективными электродными материалами в электрохимических источниках тока нового поколения благодаря сочетанию таких параметров как развитая текстура, электронная проводимость и высокая термостабильность. В данной работе синтез азотсодержащих углеродных наноматериалов осуществлялся в несколько стадий: термическое разложение органических солей кальция винной, глутаровой и адипиновой кислот при температуре 750 °С, последующее CVD осаждение углерода с использованием ацетонитрила в качестве источника, и удаление частиц темплата обработкой раствором HCl.

В результате термолитиза солей кальция образуются композитные темплаты, преимущественно состоящие из CaO, и углерода. Осаждение паров ацетонитрила на их поверхности приводит к формированию азотсодержащих графитоподобных слоев, содержащих 3-5 ат.% встроенного азота. В случае использования глутарата кальция в качестве предшественника темплата в процессе химического осаждения выход углерода увеличился в 2 раза по сравнению с тартратом кальция. Удаление темплатных частиц из материала приводит к образованию нанопор в углеродном материале. Размер пор углеродных материалов варьируется от 3 до 30 нм, гравиметрическая площадь поверхности – от 188 до 832 м²/г, и удельный объем пор от – 0.4 до 1.6 см³/г. Образцы, которые были выращены на поверхности темплатных частицах, полученные из адипината кальция, имеют наименьшую толщину стопок углеродных слоев, и, как следствие, характеризуются самыми высокими значениями удельной площади поверхности. Материалы, синтезированные на продуктах термолитиза глутарата кальция демонстрируют наименьшие значения площади удельной поверхности и объема пор.

Было выявлено что при одних и тех же условиях синтеза азотсодержащего углеродного наноматериала, структурные характеристики композитных темплатных частиц в значительной степени определяют электрохимические свойства электродного материала в суперконденсаторах и натрий-ионных аккумуляторах. В частности, наиболее высокая удельная ёмкость суперконденсатора 170 Ф/г при скорости развертки потенциала 2 мВ/с и 17 Ф/г при 1 В/с в 1М H₂SO₄, и 131 Ф/г при 2 мВ/с и 5 Ф/г при 1 В/с в 6М КОН была достигнута для углеродного материала, полученного из адипината кальция, обладающего самым высоким значением удельной площади поверхности. Наибольшие значения емкости 205 мАч/г при 0.05 А/г и 137 мАч/г при 1 А/г в натриевых аккумуляторах показали азотсодержащие углеродные наноматериалы, синтезированные с использованием глутарата кальция, которые имеют наиболее толстые стопки из графитоподобных слоев и наибольшую концентрацию графитового азота.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (грант №19- 73-10068).

ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Эмурлаев К.И.
НГТУ, Новосибирск, Россия
e-mail: emurlaev@corp.nstu.ru

Одно из явлений, наблюдаемых в сталях, содержащих метастабильный аустенит, заключается в деформационно-индуцированных фазовых превращениях. Подобные структурные преобразования оказывают существенное влияние на процесс пластической деформации и разрушения сталей и способствуют повышению их прочностных свойств в несколько раз [1].

Несмотря на широкое распространение технологии [1], основанной на деформационно-индуцированных фазовых превращениях, механизмы, ответственные за упрочнение, остаются малоизученными. В первую очередь это связано с подходами, используемыми для изучения эволюции микроструктуры, которые, как правило, основаны на методах разрушающего контроля, применение которых для анализа быстропротекающих структурных изменений весьма трудоемко. По этой причине большой интерес представляет использование неразрушающих методов контроля, а именно дифракционных методов, основанных на использовании синхротронного излучения, которые позволяют анализировать эволюцию структуры материалов при различных условиях воздействия в режимах *in situ* или *operando*. В недавно представленной работе [2] был предложен *in situ* подход, позволяющий наблюдать за структурными преобразованиями в зоне фрикционного контакта. Метод основан на анализе дифракционных картин, полученных с использованием синхротронного излучения. Регистрируя дифракционные картины непосредственно в процессе трения материала, авторы анализировали развивающиеся при этом фазовые преобразования, а также оценивали влияние фрикционного воздействия на процессы накопления и аннигиляции дефектов структурного состояния конструкционной стали 45.

В соответствии с методом описанным в работе [2] было проведено испытание хромоникелевой аустенитной стали 12X18H10T в паре с вольфрамокобальтовым индентором. *In situ* анализ структурной эволюции в условиях трения скольжения показал, что фрикционное взаимодействие постепенно приводит к образованию механически-перемешанного слоя (МПС), фазовый анализ которого показал преимущественное содержание мартенсита. Его формирование сопровождается аккумуляцией дефектов кристаллического строения аустенита. При дальнейшем трении по МПС можно наблюдать аннигиляцию дислокаций, что, вероятно, обусловлено динамическим деформационным старением мартенсита [3]. Эксперимент выполнялся в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF) в г. Гренобль, Франция.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук (грант № МК-2516.2019.8).

[1] Makarov A.V., Skorynina P.A., Yurovskikh A.S. et al. // Physics of Metals and Metallography. 2017. Vol. 118, iss. 12. P. 1225–1235. DOI: 10.1134/S0031918X17120092.

[2] Bataev I.A., Lazurenko D.V., Bataev A.A. et al. // Acta Materialia. 2020. Vol. 196. P. 355–369. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.06.049.

[3] Korshunov L.G., Makarov A.V., Schastlivtsev V.M. et al. // Physics of Metals and Metallography. 1988. Vol. 66, iss. 5. P. 948-957.

**КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ
В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ,
ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОЛИЗОМ КАРБОКСИЛАТОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Юданова Л.И., Логвиненко В.А.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: judanova@niic.nsc.ru

Задачей настоящей работы является исследование изменения термодинамических и кинетических характеристик процесса формирования металлических и биметаллических наноразмерных частиц (НРЧ), полученных термическим разложением в токе He солей малеиновой кислоты $[M(H_2O)_n(C_4H_3O_4)](H_2O)_m$ ($n = 1, 2; m = 0, 1$), $[M(H_2O)_4(C_4H_3O_4)_2]$ ($M = Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)$), растворов $[(Co_xNi_{1-x}(H_2O)_2(C_4H_3O_4)_2)]$, $[(Co_xZn_{1-x}(H_2O)_2(C_4H_3O_4)_2)]$, $[(Ni_xZn_{1-x}(H_2O)_2(C_4H_3O_4)_2)]$ ($0 < x < 1$) и орто-фталевой кислоты $[M(H_2O)_n(C_8H_4O_4)](H_2O)_m$ ($n = 1, 2; m = 0, 1, 2$), $[M(H_2O)_6(C_8H_5O_4)_2]$, ($M = Fe(II), Co(II), Ni(II)$), $[Cu(H_2O)_2(C_8H_5O_4)_2]$ и $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2](H_2O)$.

Установлено, что процесс разложения малеатов и орто-фталатов переходных металлов, как и твердых растворов, условно можно разделить на три стадии: дегидратацию, элиминирование половины бималеат- или бифталат-анионов с одновременной их деструкцией и декарбоксилирование.

Показано, что продуктами разложения изученных карбоксилатов являются металлические наночастицы Fe, Co, Ni, Cu или ZnO, внедренные в полимерную матрицу этих соединений.

Продуктами термолиза $[(Co_xNi_{1-x}(H_2O)_2(C_4H_3O_4)_2)]$, $[(Co_xZn_{1-x}(H_2O)_2(C_4H_3O_4)_2)]$, $[(Ni_xZn_{1-x}(H_2O)_2(C_4H_3O_4)_2)]$ ($0 < x < 1$) являются биметаллические наночастицы Co/Ni, Co/ZnO, Ni/Zn, соответственно, внедренные в полимерную матрицу композитов. Распад твердых растворов Co_x/Ni_{1-x} при термическом разложении на кривой Кюри при фазовом переходе II с образованием двухфазной области, является квантово-размерным эффектом. При повышении температуры нагревания образцов от 500 °C до 1200 °C средний размер наночастиц увеличивается на порядок и достигает 250 нм.

Разложение твердого раствора $[(Co_xZn_{1-x}(H_2O)_2(C_4H_3O_4)_2)]$ ($x = 0.1$) приводит к выделению атомов Co ($d = 2.5 \text{ \AA}$), внедренных в каналы структуры ZnO, которые выступают катализатором роста “нанощетки” углеродных трубок на поверхности композита при температуре $\leq 500^\circ\text{C}$, что также является следствием квантово-размерного эффекта [1]. Использование подобного катализатора при выращивании УНТ может привести к значительному снижению энергоемкости процесса.

В полимерную матрицу композита, полученного термическим разложением $[CuNi(H_2O)_4(C_8H_4O_4)_2](H_2O)$, внедрены наночастицы трех видов размеров: 40–85 нм, 15–25 нм и 10–15 нм, являющиеся твердыми растворами Cu_x/Ni_{1-x} различного состава ($x = 0.1, 0.5, 0.9$). Распад твердого раствора Cu_x/Ni_{1-x} ($x = 0.5$) на бинарной кривой в бинарной системе металлов Cu-Ni с образованием трехфазной области, по-видимому, является следствием квантово-размерного эффекта [2].

[1] Юданова Л.И., Логвиненко В.А., Корольков И.В. и др. // ЖФХ. 2018. Т. 92, № 11. С. 1753-1759.

[2] Chou Fang-Cheng // Appl. Phys. Rev. 2019. 6, 011304; <https://doi.org/10.1063/1.5066031>.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ МИКРОРЕАКТОРОВ СО СТОЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ НА ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

^{1,2}Абиев Р.Ш., ^{1,2}Проскурина О.В., ^{1,2}Еникеева М.О., ²Гусаров В.В.

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Проведенные ранее исследования выявили ряд преимуществ применения микрореакторов со свободно сталкивающимися струями (МРСС) на стадии получения соосаждённых гидроксидов (а в некоторых случаях – получение кристаллического продукта): получение продукта без примесей, высокую скорость процесса, низкие энергозатраты, ведение процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении. Среди многообразия факторов, влияющих на свойства получаемых наночастиц, микроперемешивание растворов играет ключевую роль, поскольку определяет равномерность распределения ионов в растворах, влияет на условия нуклеации, агрегации частиц и роста кристаллитов.

Целью данной работы являлось изучение влияния гидродинамической обстановки (микросмешения реагентов) в зоне столкновения струй (в жидкостной пелене – см. рис. 1) в МРСС на состав и размеры образующихся наночастиц.

В работе исследована математическая модель [2] процесса образования жидкостной пелены и перемешивания в ней. Определены толщина и геометрия пелены в зависимости от скорости струй w_j и угла 2θ между ними. Рассчитаны скорость общей диссипации энергии и ее удельное значение ε_i (в Вт/кг). Определен объем зоны столкновения V_i , объем пелены V_e , временные и частотные характеристики смешения реагентов – микромасштаб времени Колмогорова, время «поглощения» (engulfment time).

Показано, что время микро-смешения t_m имеет порядок единиц и десятков мкс, тогда как при традиционных методах смешения оно на 3 порядка выше, чем и объясняется существенное улучшение качества получаемых на стадии смешения прекурсоров.

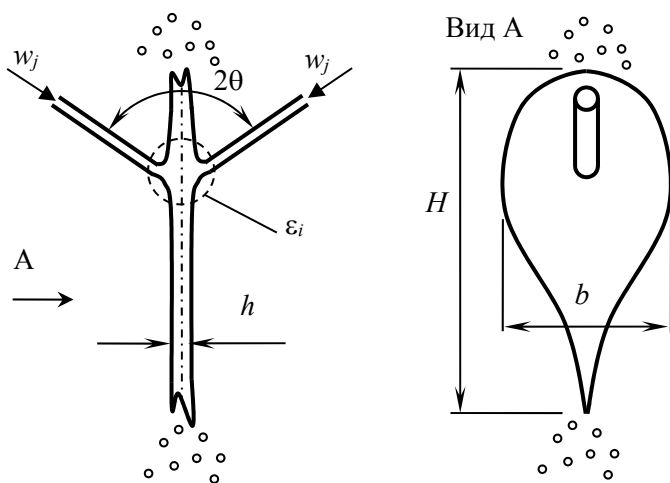


Рис. 1. Схема формирования и основные размеры жидкостной пелены в МРСС

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12119).

[1] Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. // Chem. Eng. Process. 2019. V. 143. P. 107598.

[2] Li R., Ashgriz N. // Phys. Fluids. 2006. V. 18. P. 087104.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСМЕШЕНИЯ В МИКРОРЕАКТОРАХ СО СТАЛКИВАЮЩИМИСЯ СТРУЯМИ

^{1,2}Абиев Р.Ш., ^{1,2}Сироткин А.А.

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: abiev.rufat@gmail.com

Микрореакторы со свободно сталкивающимися струями (МРСС) являются одним из перспективных методов получения оксидных материалов наноразмерного масштаба. В некоторых случаях удается получать кристаллический продукт непосредственно в МРСС (LaPO_4 , CoFe_2O_4), а в большинстве других случаев (BiFeO_3 , GdFeO_3) образуются прекурсоры – гидроксиды, из которых конечный продукт формируется при последующей термообработке. Выполненные ранее исследования показали, что микросмешение растворов существенным образом определяет размер формируемых частиц [1, 2].

Целью данной работы являлось экспериментальное исследование характеристик микросмешения растворов реагентов в МРСС в широком диапазоне расходов (от 100 до 2000 мл/мин) с использованием иодид-йодатной методики (параллельные конкурирующие реакции Виллермо-Душмана). Проводился дифференцированный отбор проб из центральной и периферийной зон реактора МРСС.

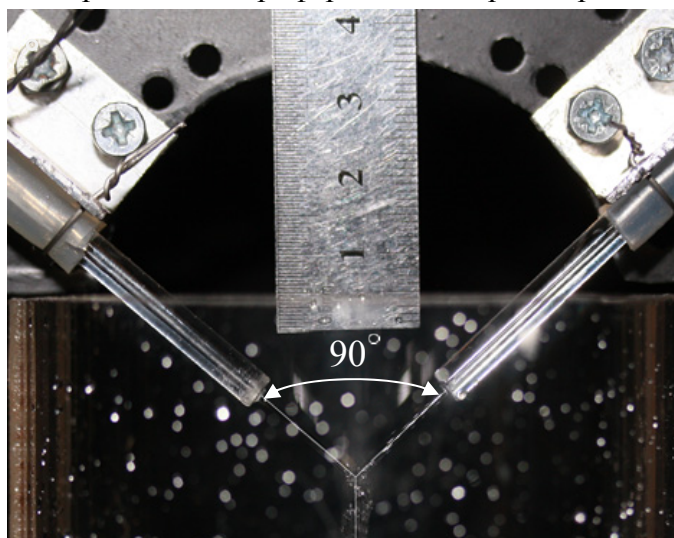


Рис. 1. Фото лабораторной установки для исследования микросмешения в МРСС

Показано, что с ростом скорости струй w_j массовая доля проб в центральной зоне монотонно снижается (от 90 % при расходе 100 мл/мин до 25 % при расходе 700 мл/мин), а затем стабилизируется на уровне 20-25 %. Этот эффект связан с более интенсивным образованием лигаментов и капель при столкновении струй, их вторичным перемешиванием на стенках аппарата. В периферийной зоне реактора качество микросмешения оказалось в 6–12 раз хуже, чем в центральной зоне. Оптимальное микросмешение достигнуто при расходе 1000 мл/мин ($w_j = 21.2$ м/с).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект «Аспиранты» № 19-33-90299).

[1] Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P., Panchuk V.V., Semenov V.G., Nevedomsky V.N., Gusarov V.V. // Chem. Eng. Process. 2019. V. 143. P. 107598.

[2] Албади Я., Сироткин А.А., Семенов В.Г., Абиев Р.Ш., Попков В.И. // Изв. РАН. Серия химическая, 2020, № 7. С. 1290-1295.

СОРБЦИЯ И МЕЖПЛОСКОСТНЫЕ РАССТОЯНИЯ – УСТОЙЧИВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДОВ ГРАФИТА

Авраменко Н.В., Ребрикова А.Т., Парфенова А.М., Усольцева Л.О.,
Михеев И.В., Волков Д.С., Сеньявин В.М., Коробов М.В.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет МГУ, Москва, Россия*
e-mail: natvas2709@gmail.com

Оксид графита в последнее время вызывает пристальное внимание, так как служит прекурсором для получения графена. В настоящей работе представлены результаты по изучению сорбции полярных растворителей оксидами графита, синтезированными методами Бродди (В-GO) и Хаммерса (Н-GO). Осуществлен поиск воспроизводимых физико-химических величин пригодных для идентификации образцов GO. Методами ДСК, РФА, термогравиметрии (ТГМ) и изопиестическим методом (ИПМ) были изучены 20 бинарных систем GO / полярная жидкость. Определялись межплоскостные расстояния (РФА), мольные отношения С/О (метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), величины сорбции (ДСК и ИПМ).

С помощью оригинальной методики ДСК были впервые получены величины сорбции оксидом графита полярных жидкостей при температуре их плавления. Установлено, что 1) во всех случаях Н-GO сорбирует большее количество растворителя, чем В-GO; 2) во всех случаях величина сорбции растёт с уменьшением температуры; 3) в случае В-GO сорбированный объём жидкости (на один грамм В-GO) практически одинаков для всех исследованных жидкостей.

Совместные исследования сорбции и набухания различными методами (ДСК, РФА, ТГМ, ИПМ) позволили предположить, что наблюдаемое увеличение межплоскостных расстояний по гомологическому ряду нормальных предельных спиртов от метанола до нананола происходит благодаря последовательному увеличению числа параллельных слоёв молекул растворителя от одного слоя до пяти. Впервые оценена ёмкость и толщина одного слоя растворителя. Толщина слоя составляет 2.8 – 3.0 Å, а объём слоя 0.35 см³/г В-GO. Величина ёмкости воспроизводится для набухших структур с различным числом слоёв (1 – 5) для всех исследованных растворителей. Величина сорбции коррелирует с определённым увеличением межплоскостного расстояния, молекулярная же сорбция (моль/г В-GO) при переходе от жидкости к жидкости меняется, увеличиваясь при переходе к жидкости с молекулами меньшего размера. При понижении температуры до температуры плавления растворителей объёмная сорбция увеличивается от 0.35 см³/г В-GO до 0.75±0.08 см³/г В-GO, при этом межплоскостное расстояние увеличивается на 2.5 – 3.5 Å, что указывает на образование структуры, содержащей два слоя жидкости.

Слоевая модель не работает для систем Н-GO / полярный растворитель. Было установлено, что слои жидкости покрывают плоскости GO не полностью, а только на ~ 50-70% от максимальной площади графенового листа.

Была установлена воспроизводимость параметров для порошков В-GO с различной предысторией (исходный графит, число окислений при синтезе, время хранения). Показано, что межплоскостное расстояние и адсорбционные свойства GO являются устойчивыми характеристиками материала, а РФА и адсорбционные ДСК измерения являются эффективными экспресс-методами идентификации образцов. Оба метода позволяют контролировать степень обезвоживания препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №19-08-00498).

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЕРАТИНА ШЕРСТИ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Амерханова Ш.К., Шляпов Р.М., Уали А.С.
ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан
e-mail: amerkhanovashk@gmail.com

Создание ресурсосберегающих технологий в области переработки вторичных ресурсов является одним из главных задач зеленой химии и химии окружающей среды; отходы, независимо от того, какой они природы, являются потенциальным источником химического сырья, которые при определенной обработке могут превратиться в продвинутые материалы, обладающими набором заданных свойств [1-3].

В рамках настоящего исследования нами были получены мезопористые углеродные структуры на основе кератина шерсти, модифицированные палладием, медью(II) и железом(II) с целью применения в качестве сенсорных материалов. Предполагается, что присутствие металлического компонента ускоряет выделение летучих веществ из углеродной массы в процессе карбонизации, способствует формированию более пористого материала [4], а также положительно отражается на электрохимических свойствах продукта. Состав, структура и свойства материалов были исследованы с применением XRD, FT-IR, XRF-методов и термического анализа (DTA, TGA, DSK).

На основе одного из полученных продуктов был создан угольно-пастовый электрод, который демонстрирует относительно высокую чувствительность к ионам Fe(II) в растворе. В качестве основы чувствительного элемента применяется композиционный электропроводящий материал, полученный путем смешения углеродной массы, представляющей собой продукт карбонизации шерсти, пропитанной 0,01 М раствором сульфата железа, с содержанием железа(III) 7.34 % с графитовым порошком в соотношении 1:20 с добавлением α -бромнафталина 0.04 мл до однородной консистенции. Определение железа(II) проводилось путем комплексонометрического титрования раствором динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$). Результаты титрования ионов Fe(II) раствором этилендиаминтетрауксусной кислоты на фоне серной кислоты с помощью угольно-пастового электрода: $\Delta E = 4.4$ мВ, взято $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, найдено $0.95 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $S_r = 1.92 \cdot 10^{-5}$, $n = 5$, $R = 0.95$. Относительная ошибка определения 0.2 %.

Таким образом, нами будут представлены материалы, полученные путем простого и экономичного метода синтеза из кератин-содержащих отходов с использованием в качестве электрод-активных веществ.

- [1] Beguin F., Presser V., Balducci A., Frackowiak E.//Advanced materials. 2014. Vol.26. P.2219-2251.
- [2] Schanes K., Dobernig K., Gozet B.//Journal of Cleaner Production. 2018. Vol.182. P.978-991.
- [3] Tang Yu., Liu Q., Chen F.//2012. Vol.203. P.19-24.
- [4] Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S.//Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2017. Vol.532. P.36-40.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЛОЕВЫХ МАНГАНИТОВ
СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГИИ**

^{1,2}Антипинская Е.А., ¹Политов Б.В., ¹Сунцов А.Ю., ¹Кожевников В.Л.

¹*ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

²*УрФУ им. Ельцина Б.Н., Екатеринбург, Россия*

e-mail: Elizaveta971997@gmail.com

В рамках тенденций экологической осознанности и рационального ресурсопотребления солнечная энергетика довольно давно заняла отдельную нишу в концепции «зеленых технологий». Однако проблему составляет неуправляемый и переменный характер солнечного излучения, которое, кроме того, полностью отсутствует после захода Солнца. Для полноценной интеграции возобновляемой энергии в систему электрообеспечения появилась необходимость накопления сгенерированной солнечной энергии и разработке эффективных способов ее хранения.

Способ термохимического хранения энергии (TCES) является одним из наиболее перспективных решений данной проблемы. Обратимые твердофазные реакции рассматриваются как наиболее эффективные и технологически удобные для организации процесса накопления энергии солнца. В работе [1] при изучении перовскитных материалов для TCES допированные оксиды $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ были выделены как перспективные в диапазоне рабочих температур 500 – 1000°C.

В данном исследовании рассматривался слоевой манганит, соответствующий химической формуле $\text{SrCa}_3\text{Mn}_3\text{O}_{10-\delta}$. Полученная модификация свойственна слоевой фазе Раддлсдена-Поппера, для которой характерно чередование перовскитных слоев с более простыми слоями каменной соли. Именно данная особенность структуры, оказывающая значительно влияние на функциональные свойства оксида, вызывает особый научный интерес. Так, например, оксидные фазы со слоистой структурой содержат в своем составе энергетически неэквивалентные кислородные позиции, вследствие чего возможно облегченное движение ионов кислорода в одном из кристаллографических направлений по сравнению со случаем кубического перовскита [2]. Таким образом, слоистое строение может существенно влиять на функциональные свойства манганитов в процессе термохимического накопления солнечной энергии.

В настоящей работе проведена комплексная структурная и физико-химическая аттестация слоевого манганита $\text{SrCa}_3\text{Mn}_3\text{O}_{10-\delta}$. Так, установлено, что нагревание исходного состава на воздухе приводит к обратимой потере массы вследствие выхода кислорода из решетки. Данный процесс сопровождается изменением коэффициента термического расширения образца. Кулонометрические эксперименты показали, что в восстановительных атмосферах в оксиде образуется до 10% кислородных вакансий, после чего происходит термодинамический распад. Первопринципные расчеты электронной структуры позволили установить, что данный предел связан с истощением определенных кристаллографических позиций кислорода. Рассчитанный на основании полученных данных тепловой эффект для TCES-процесса указывает на перспективность использования данного состава в этой технологии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках НИОКТР № АААА-А19-119110190048-7.

[1] Imponenti L.C., et al // ECS Transactions. 2016. V.72, № 7. С. 145-151.

[2] Hashimoto S., Iwahara H. // J. of Electroceramics. 2000. № 4. P. 225–231.

ТЕРМИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННОЕ СМЕЩЕНИЕ КРАЯ ПОЛОСЫ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ОКСИДА КАДМИЯ В ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

Красильников В.Н., Бакланова И.В., Жуков В.П., Дьячкова Т.В.,
Тютюнник А.П., Гырдасова О.И.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: baklanova_i@ihim.uran.ru

Оксид кадмия является перспективным и важным материалом для применения в оптоэлектронике, фотовольтаике, производстве газо-сенсорных устройств, термоэлектриков и ряде других. Было установлено, что физические свойства CdO, в том числе и оптические, сильно зависят от условий его термообработки, когда формируется дефектная структура полупроводника. В качестве основного фактора влияния на ширину запрещенной щели CdO рассматривается его допирование катионами различных металлов и отжиг в восстановительной атмосфере. Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей влияния температуры отжига и допирования литием на ширину запрещенной щели (E_g) нанодисперсного оксида кадмия.

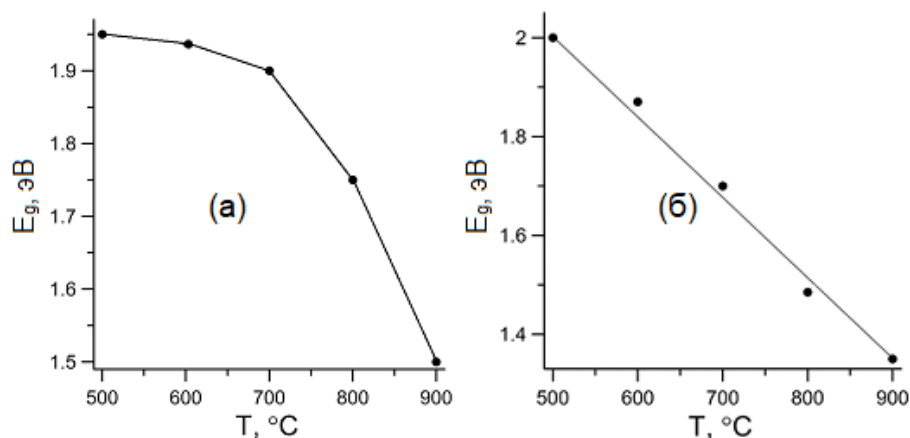


Рис. 1. Зависимость ширины запрещенной оптической щели от температуры отжига на воздухе для: а – CdO, б – Cd_{0.9}Li_{0.1}O

Синтез образцов CdO и Cd_{1-x}Li_xO с размером частиц 80-90 нм осуществляли путем термообработки прекурсора Cd_{1-x}Li_x(HCOO)₂·2H₂O (0 ≤ x ≤ 0.1) при 300 - 900 °C и последующего отжига на воздухе при разных температурах в интервале 500 - 900 °C.

Как видно из рис. 1, повышение температуры отжига, в общем, приводит к сужению запрещенной щели CdO и Cd_{1-x}Li_xO. При этом край полосы их оптического поглощения смещается в ИК диапазон. Для нагретых при 900 °C образцов CdO и Cd_{0.9}Li_{0.1}O ширина запрещенной щели составляет 1.55 эВ и 1.35 эВ соответственно. Зависимость E_g -T для Cd_{1-x}Li_xO для x = 0.025-0.1 имеет линейный характер (рис. 1б). Сужению запрещенной щели соответствует понижение плотности образцов, и изменение окраски от красновато-коричневой (500 °C) до черной (900 °C). Наблюдаемые закономерности были нами связаны с дефектностью кислородной подрешетки оксида кадмия, возрастающей при повышении температуры отжига. Согласно первопринципным расчетам, энергия образования кислородных вакансий в оксиде кадмия существенно понижается с ростом температуры, что способствует увеличению их числа и соответствует наблюдаемому в эксперименте понижению энергии начала фундаментального поглощения.

[1] Zhukov V.P., Krasil'nikov V.N., Tyutyunnik A.P., et al. //Ceram. Intern. 2018. V. 44. P. 17313–17318.

Al₂O₃:Ln³⁺ (Ln=Eu И Tb) БЕЛЫЙ ЛЮМИНОФОР: ПРЕКУРСОРНЫЙ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Бакланова И.В., Красильников В.Н., Бакланова Я.В.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: baklanova_i@ihim.uran.ru

В настоящее время коммерческие WLEDs получают главным образом путем объединения синего свечения GaN с желтой эмиссией Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺. Однако данные белые светодиоды имеют ряд недостатков, включая эффект ореола разделения синего/желтого цвета, низкий индекс цветопередачи и слабую световую эффективность, вызванные отсутствием зеленой и красной компонент в спектре. Белое свечение при УФ возбуждении также может быть достигнуто путем смешивания монохромных люминофоров цветов - красного, зеленого и голубого. Ранее нами было показано, что оксиды γ-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃:C, полученные по оригинальной прекурсорной технологии, характеризуются собственной голубой эмиссией [1, 2]. Среди ионов лантаноидов (Ln) тербий (Tb³⁺) признан эффективным зеленым люминофором. Перспективным активатором красного излучения с высокой чистотой цвета благодаря узкой люминесцентной линией зарекомендовал ион Eu³⁺. В данной работе описаны результаты эмиссионного исследования оксидов γ-Al₂O₃:Ln (Ln = Eu, Tb), где совместное оптимальное сбалансированное допирование ионами Ln³⁺ оксида алюминия приводит к белой люминесценции.

При УФ-возбуждении на эмиссионных спектрах Al₂O₃:Ln³⁺ наблюдаются люминесцентные линии от переходов в ионах Eu³⁺ и Tb³⁺. Самая интенсивная линия иона Tb³⁺ в зеленой области с максимумом 542 нм отвечает переходу ⁵D₄→⁷F₅. Максимум в синем диапазоне при 487 нм с менее сильным испусканием относится к переходу ⁵D₄→⁷F₆. Другие переходы от возбужденных уровней ⁵D₄ на основные уровни ⁷F₁ по интенсивности значительно слабее и в данных спектрах совпадают с эмиссионными переходами иона Eu³⁺: переход ⁵D₄→⁷F₄ иона Tb³⁺ совмещается с переходом иона Eu³⁺ ⁵D₀→⁷F₁, а переход ⁵D₄→⁷F₃ иона Tb³⁺ – с переходом ⁵D₀→⁷F₂ иона Eu³⁺. Интенсивная люминесценция в красной области спектра с максимумом при 614 нм обусловлена переходом ⁵D₀→⁷F₂ иона Eu³⁺. Переходу ⁵D₀→⁷F₁ отвечают линия при 585 нм в оранжевом диапазоне. Малая по интенсивности линии при 700 нм относится к переходу ⁵D₀→⁷F₄. Ионы Tb³⁺ действуют как сенсбилизаторы люминесценции ионов Eu³⁺, т.е. наблюдается процесс переноса энергии от Tb³⁺ к Eu³⁺. Близость энергетических уровней иона Tb³⁺ (⁵D₄) и иона Eu³⁺ (⁵D₁ и ⁵D₀) делает возможной передачу энергии посредством безызлучательных процессов. Часть энергии излучения с уровня ⁵D₄ иона Tb³⁺ передается на ⁵D₁ или ⁵D₀ уровни иона Eu³⁺ с помощью электрического дипольного взаимодействия, далее наблюдается частичная релаксация на уровень ⁵D₀, и затем происходит радиационный переход на уровни ⁷F₁ или ⁷F₂ иона Eu³⁺. Резонансный перенос энергии от уровня ⁵D₄ (Tb³⁺) до ⁵D₁ или ⁵D₀ (Eu³⁺) повышает заселенность уровня ⁵D₀ (Eu³⁺), что приводит к увеличению люминесценция иона Eu³⁺. Голубые, зеленые и красные линии излучения присутствуют в спектре люминесценции оксида алюминия, что в совокупности позволяет реализовать белый свет (цветовые координаты: x = 0.24 и y = 0.31).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00296а).
Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.*

[1] Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 698, P. 1102.

[2] Melkozerova M.A., Gyrdasova O.I. et al. // Mendeleev Commun. 2018. V. 28, P. 668.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

¹Белокобыльский М.В., ¹Богатин А.С., ¹Кабилов Ю.В., ¹Сидоренко Е.Н.

¹ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: marks007@mail.ru

Композиты могут показывать несколько свойств одновременно (несобственная пьезорезистивность PR и магниторезистивность MR), которые не присущи отдельным компонентам.

В таблице ниже, представлены исследуемые составы композитов. Был синтезирован ряд составов в каждой серии, для определения порога перколяции, при котором композиты показывали максимум значений PR и MR.

| <i>Первый компонент</i> | <i>Второй компонент</i> | <i>Третий компонент</i> | <i>Стехиометрическая формула</i> |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Манганит $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSMO) | Полиэтилен (PE) | Силиконовый клей RTV (Sil) | LSMO/ PE/ Sil |
| Ультрадисперсное железо ($\alpha\text{-Fe}$) | PE | Sil | $\alpha\text{-Fe}$ / PE/ Sil |
| Графит С | Полиэтилен низкой плотности (LDPE) | LSMO | С/ LDPE/ LSMO |
| $\alpha\text{-Fe}$ | LDPE | - | $\alpha\text{-Fe}$ / LDPE |

Основные компоненты, такие как $\alpha\text{-Fe}$, графит С и LSMO использовались в виде порошкообразной смеси. Манганит LSMO получался путём смешивания в ступе трёх компонентов (La_2O_3 , SrCO_3 , Mn_2O_3) до получения однородной смеси в формулу $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Затем LSMO помещали в пресс-форму и прессовали под давлением $p = 1$ GPa. Далее LSMO помещался в печь, где он синтезировался в течение 4 часов при температуре около 1100 С°.

Синтез манганита с полиэтиленом, составом LSMO/ LDPE, описан в работе [1]. Также синтезированы композиты на основе LSMO и $\alpha\text{-Fe}$, где в качестве 2-го и 3-го компонента были использованы полиэтилен (PE) и силиконовый клей (Sil) (см. таблицу). Синтез таких композитов был следующий: заранее синтезированный порошок LSMO смешивался в ступе с PE и Sil. Затем, полученная однородная смесь, помещалась в пресс-форму и синтезировалась в течение 60 минут при температурах 130-150 С° под одноосным давлением $p = 0.4$ GPa.

Наибольшую величину отрицательной магниторезистивности MR^- показали составы: 80 % LSMO/ 15 % PE/ 5 % Sil равную -4 %. Положительную MR^+ показывает композит составом: С 80 %/ LDPE 15 %/ LSMO 5% равную +4.2 %.

Максимум пьезорезистивности PR показали составы: 80% LSMO/ 10% PE/ 10% Sil равную 33 %, С 80 %/ LDPE 15%/ LSMO 5 % равную 51.4 %.

Композиты, составами $\alpha\text{-Fe}$ / PE/ Sil, показывают PR порядка 60÷90 %. Определить их MR не получилось.

[1] Y.V. Kabirov, A.S. Bogatin, E.N. Sidorenko, M.V. Belokobylsky, A.S. Mikheikin, A.O. Letovaltsev, A.L. Bulanova, N.V. Prutsakova. Piezoresistance and magnetoresistance of composites based on manganite $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Letters on Materials, том 9, выпуск 2, p. 223-227, 2019, <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-2-223-227>.

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАХ ФАЗ
ИЗ ЛЕЙКОКСЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

¹Беляев И.М., ¹Истомин П.В., ¹Истомина Е.И.,
²Лысенков А.С., ¹Надуткин А.В., ¹Грасс В.Э.

¹*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия*

²*ИМЕТ РАН, Москва, Россия*

e-mail: 987ilya@gmail.com

По комплексу свойств кремнийсодержащие МАХ фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 лучше других материалов подходят для работы в жёстких условиях, предполагающих совместное действие высоких температур, агрессивных сред и ударных механических и термических воздействий. Одним из перспективных подходов к синтезу этих соединений является недавно разработанный нами метод карбосиликотермического восстановления оксида титана с использованием карбида кремния в качестве восстановителя [1–3]. Важным аргументом в пользу данного подхода является широкая доступность и низкая стоимость оксидного сырья по сравнению с бескислородными прекурсорами, традиционно используемыми для синтеза МАХ фаз, что даёт значительные конкурентные преимущества получаемым материалам. В настоящей работе в качестве исходного оксидного сырья для получения МАХ фаз использован лейкоксеновый концентрат (Ярегское месторождение, Республика Коми, Россия), содержащий TiO_2 и SiO_2 в количестве 53 мас.% и 38 мас.%, соответственно. Следует ожидать, что уникальное субмикроструктурное строение лейкоксена, проявляющееся в ультратонком взаимном проращении титан- и кремнийсодержащих минералов, способствует синхронизации химических процессов, происходящих при высокотемпературной восстановительной переработке лейкоксенового сырья, что позволяет обеспечить условия для роста наноламинатных кристаллических структур, образованных по типу МАХ фаз, нереализуемых в простых механических смесях.

Синтез керамических композиций Ti_3SiC_2 – Ti_4SiC_3 –SiC проводился при температуре 1600°C в условиях непрерывной вакуумной откачки газообразных продуктов в лабораторном реакторе секционного типа. Конструкция реактора позволяла регулировать истечение газообразных продуктов (CO и SiO) из реакционного объема, а также улавливать газ SiO, покидающий пределы реакционной зоны, путём его химического связывания с твердотельным поглотителем – активированным углем. Синтезированные композиции Ti_3SiC_2 – Ti_4SiC_3 –SiC спекались методом одноосевого горячего прессования при температуре 1700°C и давлении 40 МПа. Проведены исследования микроструктуры и прочностные характеристики полученной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 20-48-110001 p_a.

[1] Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Presniakov M. //Inorganic Chemistry. 2016. Vol. 55, № 21. P. 11050–11056.

[2] Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Leonov A., Kaplan M., Presniakov M. // Ceramics International. 2017. Vol. 43, № 18. P. 16128–16135.

[3] Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Kaplan M. //International Journal of Applied Ceramic Technology. 2019. Vol. 16, № 2. P. 746-752.

ГАЛОГЕН-ЗАМЕЩЕННЫЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ ЦИНКА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

Бонегардт Д.В., Сухих А.С., Басова Т.В.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: bonegardt@niic.nsc.ru

Фталоцианины металлов (MPC) являются перспективной основой для создания материалов *p*-полупроводников в солнечных ячейках, ЖК-дисплеев, фотопроводников в лазерных принтерах, а также сенсорных устройств. Свойства самих фталоцианинов и материалов на их основе легко изменяются варьированием заместителей в макроцикле и при изменении природы металла. Кроме того, высокая термическая и химическая стабильность позволяют расширить круг применения фталоцианинов и способов формирования активных слоев на их основе.

Интересной особенностью фталоцианинов является способность изменять свою проводимость в присутствии различных газов, что может быть использовано для создания дешевых портативных хемирезистивных сенсоров. На примере фталоцианина кобальта показано, что введение атомов галогена в периферийное положение макроцикла приводит к значительному увеличению величины сенсорного отклика на аммиак [1]. Это связано, прежде всего, с уменьшением электронной плотности и увеличением окислительного потенциала молекулы MPC, что приводит к более сильному взаимодействию с молекулами газов-восстановителей, такими как водород или аммиак. На данный момент в литературе отсутствуют данные, показывающие влияние природы атома галогена на сенсорные свойства пленок фталоцианина цинка.

В настоящей работе представлены результаты исследования тетрагалоген-замещенных фталоцианинов цинка, их структурных и сенсорных свойств. Тонкие пленки $ZnPcHal_4$ ($Hal - F, Cl, I$) получены методом физического осаждения из газовой фазы (PVD). Структура монокристаллов фталоцианинов и их тонких пленок определена методом рентгеновской дифракции. Все исследованные соединения охарактеризованы методами ИК, КР, оптической спектроскопии и элементного анализа. Отнесение наиболее интенсивных полос как в ИК-спектрах, так и в спектрах КР было выполнено на основе расчетов методом DFT.

Сенсорные свойства пленок галогензамещенных фталоцианинов цинка исследованы методом измерения адсорбционно-резистивного отклика в присутствии различных газов-аналитов в диапазоне концентраций 0.1-100 ppm. Изучено влияние атомов галогена на величину сенсорного отклика. Показано, что хлорзамещенные фталоцианины обладают большей величиной сенсорного отклика, чем фторзамещенные при большем времени релаксации, что, по-видимому, связано с различной энергией взаимодействия молекул аммиака с фталоцианином.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №20-73-00080).

[1] Klyamer D. D., Sukhikh A. S., Krasnov P. O. et al// Applied Surface Science. 2016. V. 372, p. 79-86.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ АНОДИРОВАНИЕМ ОЛОВА

^{1,2}Васильева Т.А., ^{1,2,3}Уваров Н.Ф.

¹ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, Россия

²ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск, Россия

³ФГАОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет»,
Новосибирск, Россия

e-mail: tanyushavasileva12@gmail.com

В настоящее время наноразмерные материалы на основе SnO₂ широко используются в качестве электродных материалов в солнечных панелях, суперконденсаторах и в газовых сенсорах [1-2]. Также, в последнее время активно изучается возможность использования наноструктурированного диоксида олова в качестве альтернативы графитовым анодным материалам литий-ионных батарей, так как он обладает более высокой удельной емкостью [3]. Анодирование - один из перспективных методов получения функциональных покрытий на поверхности различных металлов [1-3]. В настоящей работе методом анодирования получены материалы на основе диоксида олова.

Анодирование проводили на Sn-фольге (спецификация О1, ГОСТ 2179-75, толщина 40 мкм) при различных рабочих условиях в электролите 1М NaOH. Очистка рабочей поверхности оловянной фольги проводилась с помощью раствора этанола C₂H₅OH и дистиллированной воды. Мезопористые оксидные слои были получены путем одностадийного потенциостатического процесса анодирования Sn-фольги в широком диапазоне значений приложенного напряжения (0.1-8 В) и при продолжительности анодирования 1-10 мин. Было исследовано влияние условий анодирования на особенности структуры мезопористых пленок оксида после анодирования.

Морфология поверхности олова после анодирования была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ СЭМ-изображений показал, что при всех потенциалах на поверхности олова образуются плоские слои, пронизанные мезопорами. Обнаружено, что чем выше напряжение, тем больше количество пор, больше их средний диаметр, и тем ближе они расположены друг к другу. Пористость становится нерегулярной с ростом величины напряжения и времени анодирования. В работе определены оптимальные параметры, позволяющие получить ровные анодные пленки на поверхности олова без трещин и макродефектов.

Работа проведена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11054мк.

[1] Nanoporous tin oxide photoelectrode prepared by electrochemical anodization in aqueous ammonia to improve performance of dye sensitized solar cell / Teh J. J., Guai G. H. et al. // J. Renewable Sustainable Energy. – 2013. –V. 5. –No. 2. –Art. 023120.

[2] Synthesis and characterization of self-organized oxide nanotube arrays via a facile electrochemical anodization / Liu, S.K.; Fu, W.Y. et al. // J. Phys. Chem. C. –2008, –V. 112. –P. 19852–19859.

[3] Tin-based composite materials fabricated by anodic oxidation for the negative electrode of Li-ion batteries / Ortiz G.F., Lavela P. et al. // J. Electrochem. Soc. –2011. –V. 158. –No. 10. –P. A1094–A1099.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ДОПИРОВАННЫХ КИСЛОРОДОМ НАНОСТЕНОК h-BN

¹Ворошнина А.А., ^{1,2}Меренков И.С.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

e-mail: a.voroshnina@g.nsu.ru

Активные исследования двумерных материалов привели к созданию различных методов их синтеза, а также способов модификации морфологии и состава образцов, благодаря которым можно управлять их свойствами. Одним из способов модификации морфологии является изменение ориентации 2D кристаллитов с параллельной относительно поверхности подложки на перпендикулярную (т.е. получение наностенок). Такие структуры на основе графена или гексагонального нитрида бора (h-BN) обладают уникальными оптическими и электрофизическими свойствами, благодаря чему материалы на их основе рассматриваются как перспективные для применения в фотонике, микроэлектронике, медицине и других областях науки. Другим инструментом управления свойствами нанобъектов является изменение их состава. В литературе встречается множество работ по окислению графена методами «мокрой химии», электрохимического и газофазного окисления. Полученные структуры оксида графена уже применяются в качестве, например, биосенсоров или полевых эмиттеров. С другой стороны, встречаются лишь отдельные расчетные и экспериментальные статьи, описывающие возможность окисления нанослоев h-BN и улучшения их люминесцентных свойств. Таким образом, целью работы является разработка низкотемпературных методик контролируемого окисления нанослоев h-BN и изучение их строения и функциональных свойств.

Для получения допированных кислородом наностенок h-BN были разработаны две методики: первая – окисление наностенок h-BN в кислородсодержащей плазме, вторая – добавление синтетического воздуха к исходной газовой смеси в процессе синтеза. В качестве исходных образцов для реализации первой методики использовались борнитридные наностенки, полученные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) с использованием ВЧ плазмы из смеси триэтиламинборана $(C_2H_5)_3N \cdot BN_3$ (ТЭАБ) и NH_3 при температуре 400 °С.

Низкотемпературное окисление образцов проводилось в кислородсодержащей плазме при температуре 100 °С. Источником кислорода был синтетический воздух (79 об. % N_2 + 21 об. % O_2), давление которого варьировалось в диапазоне 5×10^{-3} – 6×10^{-2} Торр. Кроме того, было изучено влияние времени окисления и мощность плазмы.

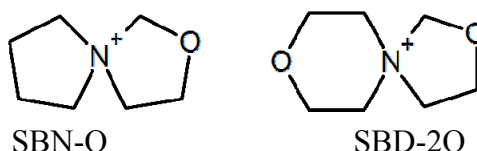
Согласно второй методике, синтез допированных кислородом наностенок h-BN осуществлялся методом PECVD из смеси ТЭАБ, NH_3 и синтетического воздуха. Были проведены две серии экспериментов – с изменением парциального давления синтетического воздуха в диапазоне 2×10^{-3} – 6×10^{-2} Торр, и мощности плазмы – 10–50 Вт. В докладе будут представлены результаты исследований изменений состава, структуры и функциональных свойств образцов в зависимости от условий проведения эксперимента (парциальное давление воздуха, время и мощность плазмы). Кроме того, будет предложен механизм окисления наностенок h-BN.

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ СО СПИРО-КАТИОНАМИ И МЕТАЛЛГАЛОГЕНИДНЫМИ АНИОНАМИ.

Вятчанина Э.А., Иванов А.С., Быков М.А., Карпова Е.В., Пасешниченко К.А.,
Кудрявцев И.К., Парфенова А.М., Захарова Т.М., Катаева А.Д., Захаров М.А.
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: max@struct.chem.msu.ru

Ионные жидкости (ИЖ), содержащие ионы металлов, привлекают своими специфическими свойствами для применения в качестве катализаторов, молекулярных магнитов, электролитов для аккумуляторов и др. [1]. Ранее нами были изучен ряд металлсодержащих ионных жидкостей с точки зрения структуры и термических свойств [2,3].

В настоящей работе впервые синтезированы 8 галогенметаллатных ИЖ со спирокатионами: 2-оксо-5-азонияспиро[4.4]нонан $C_7H_{14}NO$ (SBN-O) и 2,8-диоксо-5-азонияспиро[4.5]декан $C_7H_{14}NO_2$ (SBD-2O), структуры которых показаны на рисунке:



В качестве анионов были использованы $FeCl_4^-$, $CoCl_4^{2-}$, $NiCl_4^{2-}$ и $MnCl_4^{2-}$. Синтез проводили смешиванием хлоридов SBN-O или SBD-2O с гидратами хлоридов соответствующих металлов.

Смесь выдерживали при нагревании несколько часов, а затем сушили в эксикаторе над P_2O_5 в течение нескольких недель. Все полученные образцы были исследованы методом ДСК. Кристаллы – методом РСА.

Температуры плавления образцов составили (°C):

(SBN-O)₂[MnCl₄] 26.8; (SBN-O)[FeCl₄] 1.1; (SBN-O)₂[CoCl₄] 61.1; (SBN-O)₂[NiCl₄] 48.0; (SBD-2O)₂[MnCl₄] 39.3; (SBD-2O)[FeCl₄] 38.2; (SBD-2O)₂[CoCl₄] 118.2; (SBD-2O)₂[NiCl₄] 63.7.

Данные РСА: (SBD-2O)₂CoCl₄: $a = 9.4341(4) \text{ \AA}$, $b = 16.8689(5) \text{ \AA}$, $c = 13.2475(7) \text{ \AA}$
 $\beta = 95.803(4)^\circ$, \AA^3 , пр. гр. P 2₁/c, $V = 2097.44(16) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0582$, $d_{\text{выч}} = 1.549 \text{ г/см}^3$;

(SBN-O)₂CoCl₄: $a = 10.4116(3) \text{ \AA}$, $b = 14.0842(6) \text{ \AA}$, $c = 13.7810(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.022(3)^\circ$, пр. гр. P 2₁/c, $V = 2020.83(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0560$, $d_{\text{выч}} = 1.502 \text{ г/см}^3$

(SBN-O)₂NiCl₄: $a = 10.2935(3) \text{ \AA}$, $b = 14.0071(4) \text{ \AA}$, $c = 13.7230(4) \text{ \AA}$, $\beta = 90.412(2)^\circ$, пр. гр. P 2₁/c, $V = 1978.56(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0262$, $d_{\text{выч}} = 1.534 \text{ г/см}^3$

(SBN-O)₂MnCl₄: $a = 10.4721(3) \text{ \AA}$, $b = 14.2173(5) \text{ \AA}$, $c = 13.8639(4) \text{ \AA}$, $\beta = 89.984(2)^\circ$, пр. гр. P 2₁/c, $V = 2064.13(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0386$, $d_{\text{выч}} = 1.458 \text{ г/см}^3$

В ряду ИЖ с катионом SBN-O уменьшается объем эл. ячейки, т.к. увеличивается ионный радиус центрального атома металла в ряду Mn–Co–Ni. Все эти ИЖ изоструктурны.

Температура плавления увеличивается для ИЖ с одинаковым анионом при добавлении второго атома кислорода в катионе.

Работа проведена при финансовой поддержке РФФИ грант №19-08-00672а.

[1] Ionic Liquid Devices. *Smart Materials Ser.* Ed. by A. Eftekhari, RSC Publishing, 455 p.

[2] Zakharov M.A., Fetisov G.V., Veligzhanin A.A., et all. *Dalt. Trans.*, 2015, **44**, 18576-18584.

[3] Захаров М.А., Филатова Ю.В., Быков М.А. и др. *Коорд. химия*, 2020, **46**, 249-256.

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ



^{1,2}Галайда А.П., ²Волкова Н.Е., ²Гаврилова Л.Я., ²Черепанов В.А.

¹ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

e-mail: Anastasia.Galaida@urfu.ru

Материалы на основе оксидов редкоземельных элементов и *3d*-металлов со структурой Раддлеслидена-Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ с $n = 1$ привлекают внимание исследовательских лабораторий благодаря широким возможностям применения в качестве компонентов разнообразных электрохимических устройств: твёрдооксидных топливных элементов, кислородных мембран, газовых сенсоров и др. Такой спектр применений обусловлен достаточно высокими значениями электронно-ионной проводимости, устойчивостью к окислительной среде, термомеханической стабильностью в широком температурном диапазоне. В настоящей работе объектом исследования являются сложные оксиды $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0; 0.1$).

Образцы для исследования были получены на воздухе глицерин-нитратным методом при температуре 1100°C с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Согласно данным рентгенофазового анализа, твёрдые растворы $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ являются однофазными вплоть до состава с $y = 0.2$, обладают орторомбической структурой, удовлетворительно описываемой в рамках пространственной группы *Bmab*. Абсолютное содержание кислорода в $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_{4-\delta}$ составляет 3.97 ± 0.01 , тогда как для образца с содержанием железа $y = 0.1 - 3.98 \pm 0.01$. Данные значения практически не изменяются в температурном интервале 25-1100°C.

Электротранспортные свойства оксидов $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0; 0.1$) исследовались четырёхконтактным методом на воздухе в интервале температур 25-1100 °C. Допирование железом в $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ приводит к снижению максимальной электропроводности с $72.5 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ до $50.3 \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при температуре 1100 °C (рисунок 1), что обусловлено способностью атомов железа к локализации электронных дырок.

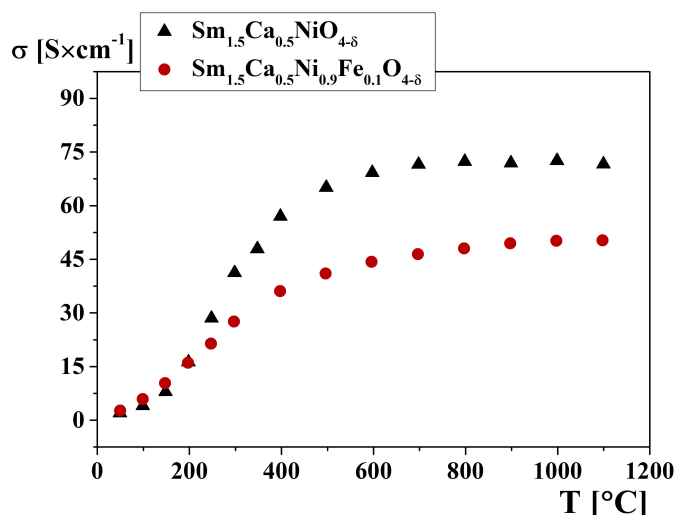


Рис. 1. Зависимости общей электропроводности $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0; 0.1$) от температуры

Расчет параметров электронно-дырочного транспорта оксидов $\text{Sm}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($y = 0; 0.1$) проводился по модели, учитывающей спиновое состояние ионов никеля [1] на основе температурных зависимостей коэффициента Зеебека. Введение железа стабилизирует высокоспиновое состояние ионов никеля. Установлено, что подвижность низкоспиновых ионов Ni^{3+}_{LS} для обоих составов выше, чем высокоспиновых и уменьшается при введении железа, что соответствует прыжковому механизму проводимости поляронами малого радиуса.

[1] Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M. [et.al] // Solid State Sciences. 2017. V. 72. P. 134-143.

**ОРТОБОРАТЫ $MNR(BO_3)_2$
(M-ЩЕЛОЧНОЙ, N-ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ, R=Al, Ga, In):
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА**

¹Горейвчева А.А., ¹Кузнецов А.Б., ¹Кох К.А., ¹Кононова Н.Г., ¹Шевченко В.С.,
²Уралбеков Б.М., ²Светличный В.А., ¹Симонова Е.А., ¹Кох А.Е.

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³ТГУ, Томск, Россия

e-mail: goreiavhevaaa@gmail.com, goreiavcheva@igm.nsc.ru

Изучение сложных ортоборатов является актуальной задачей в связи с возможностью их применения в качестве люминофоров, матриц для люминофоров и материалов для фотоники. Из примеров исследований последних лет видно, что в настоящее время проводятся активные исследования в области изучения сложных редкоземельных боратов, в состав которых входят щелочные и щелочноземельные элементы. Кристаллические структуры и люминесцентные свойства семейства боратов $MNR(BO_3)_2$ (M – щелочной металл, N – щелочноземельный металл и R – РЗЭ) были детально изучены в работе [1]. Замена M и N в $KBaR(BO_3)_2$ приводит к трансформации кристаллической структуры из пр.гр. R-3m в R-3 для $NaBaR(BO_3)_2$ и в пр.гр. $P2_1/m$ для $KSrR(BO_3)_2$ [1]. Однако публикации по боратам с содержанием Al, Ga, In крайне малочисленны. В работе [2] методом ИК спектроскопии с использованием фактор-группового анализа колебаний изучены двойные редкоземельные бораты $RM_3(BO_3)_4$ с трехвалентными элементами M - Al, Ga, Cr, Fe; R - Nd, Gd, Y. На основе боратов индия получены $In_{1-x}Ln_xBO_3$ (x = 0.0 и 0.05, Ln = Gd, Eu, Dy, S [3]. Задача данного исследования состоит в поиске и разработке методов синтеза $MNR(BO_3)_2$ (R=Al, Ga, In) и исследовании их физико-химических свойств.

В рамках исследования проведен твердофазный синтез новых соединений состава $MNR(BO_3)_2$ (R = Al, Ga, In). Полученные соединения не проявляют люминесцентных свойств, однако имеют потенциальные возможности для использования в качестве фотолюминесцентного материала при допировании РЗЭ. Для некоторых соединений ряда $MNR(BO_3)_2$ (R = Al, Ga, In) получены люминофоры при допировании Pt^{3+} и Dy^{3+} с типичными для Pt^{3+} и Dy^{3+} спектрами люминесценции. Полученные ортобораты формульного состава $MNR(BO_3)_2$ (R = Al, Ga, In), благодаря возможности широкого изоморфизма в катионной позиции, могут представлять новые материалы с уникальными комплексами свойств и характеристик, применимые в качестве люминесцентных матриц.

Работа выполнена при поддержке госзадания ИГМ СО РАН и частично по проекту GF MES RK IRN AP05130794.

- [1] Uralbekov B., Shevchenko V., Kuznetsov A., Kokh A., Kononova N., Bolatov A., Kokh K./ Novel compounds in the $MMeR(BO_3)_2$ borate family (M = alkali metal, Me= alkaline earth metal, R= rare-earth element) // Syntheses, crystal structures and luminescent properties, Journal of Luminescence, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116712>.
- [2] В.С.Куражковская, Е.Ю. Боровикова, Н.И. Леонюк, Е.В. Копорулина, Е.Л. Белоконева. /Инфракрасная спектроскопия и строение политипных модификаций боратов $RM_3(BO_3)_4$ (R - Nd, Gd, Y; M - Al, Ga, Cr, Fe) // Журнал структурной химии, т.49 №6, 2008, с.1074-1080.
- [3] Radha Velchuri, B. Vijaya Kumar, V. Rama Devi, K. Ravi Kumar, G. Prasad, M. Vithal. / Low temperature preparation and characterization of $In_{1-x}Ln_xBO_3$ (x = 0.0 and 0.05; Ln = Gd, Eu, Dy and Sm): ESR of $In_{0.95}Gd_{0.05}BO_3$ and emission of $In_{0.95}Eu_{0.05}BO_3$ // Spectrochimica Acta Part A 74, 2009, p.726–730.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ СО НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ТЕРМОЛИЗА $[\text{Cu}(\text{tn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

¹Гостева А.Н., ²Куликова М.В., ¹Семушина Ю.П., ²Чудакова М.В., ¹Цветов Н.С.

¹ИХТРЭМС КНЦ РАН, Апатиты, Мурманская обл., Россия

²ИНХС РАН, Москва, Россия

e-mail: angosteva@list.ru

Продукты термического разложения двойных комплексных солей могут быть перспективными катализаторами в важных промышленных процессах [1]. Каталитическая композиция для реакции гидрирования СО была получена путем ступенчатого термолиза $[\text{Cu}(\text{tn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tn – 1,3-диаминопропан). Первоначально двойную соль прокачивали в аргоне при 600 °С 1ч, а затем на воздухе при 275 °С 1ч. Полученный продукт имеет брутто-формулу $\text{Cu}_2\text{FeC}_3\text{N}_{0.8}\text{O}_x$ ($x \leq 3.2$), фазовый состав: Cu^0 , Fe^0 , Fe_3C , CuO ; СВЕТ 43 м²/г.

Каталитические исследования проводили в проточной реакторе со стационарным слоем катализатора в условиях синтеза Фишера-Тропша (20 атм, 5 л/ч, (СО/Н₂=1/1), 260-380 °С, 20°С/12 часов) и в условиях синтеза спиртов (50 атм, 5 л/ч, (СО/Н₂=1/2), 220-340 °С). Стоит отметить, что каталитические исследования проводили без стадии предварительной активации.

Установлено, что в условиях СФТ конверсия СО увеличивается с ростом температуры синтеза и достигает 97%, однако, наблюдается высокий выход побочных продуктов, таких как метан и диоксид углерода. Выход углеводородов при оптимальной температуре (380°С) составляет 77 г/м³, в продуктах преобладают изо-структуры (до 42%), а доля олефинов составляет 20-30%.

При проведении синтеза спиртов в присутствии катализатора, полученного путем ступенчатой термодеструкции $[\text{Cu}(\text{tn})]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, также наблюдался рост конверсии СО с увеличением температуры синтеза, при этом выход побочных продуктов синтеза (в основном СО₂) был несколько ниже, чем в случае СФТ. Установлено, что с увеличением температуры в продуктах реакции уменьшается доля метанола. Выход спиртов С₂-С₄ при оптимальных условиях (240 °С) составил 40 г/м³.

Таким образом, предложенный в данной работе подход для синтеза катализаторов гидрирования СО является перспективным для дальнейшего изучения рассмотренных процессов.

[1] Khassin A. A., Pechenyuk S. I., Domonov D. P. et al. // Chem. for Sustainable Development. 2007. V.15. P. 673–683.

**НОВЫЕ ОКСИДНЫЕ ФАЗЫ СОСТАВА $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$)
СТРУКТУРЫ ТИПА K_2NiF_4
С ГИГАНТСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ.**

^{1,2}Деева Ю.А., ¹Чупахина Т.И., ²Мельникова Н.В.,
²Мирзорахимов А.А., ¹Кадырова Н.И.
¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
²УрФУ, Екатеринбург, Россия
e-mail: juliahik@mail.ru

Ряд оксидов общей формулы A_2BO_4 со слоистой структурой типа K_2NiF_4 различного состава характеризуются гигантской диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \sim 10^3$ - 10^6) [1]. В частности, керамика, на основе твердого раствора $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_4$ характеризуется гигантским значением $\text{Re } \epsilon$ ($\sim 10^3$). Допирование катионов никеля другими металлами изменяет диэлектрические свойства твердого раствора [1].

В настоящей работе твердые растворы $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) были синтезированы по прекурсорной методике [3] с использованием двузамещенного цитрата аммония в качестве органического связующего. Тонкодисперсный продукт, выдерживали при 1050°C в течение 8 ч для завершения процесса фазообразования, далее прессовали и спекали при 1200°C в течение 8 ч для получения керамических образцов.

Диэлектрические свойства сложных оксидов (рис. 1) были исследованы в диапазоне частот от 10^3 Гц до 1 МГц.

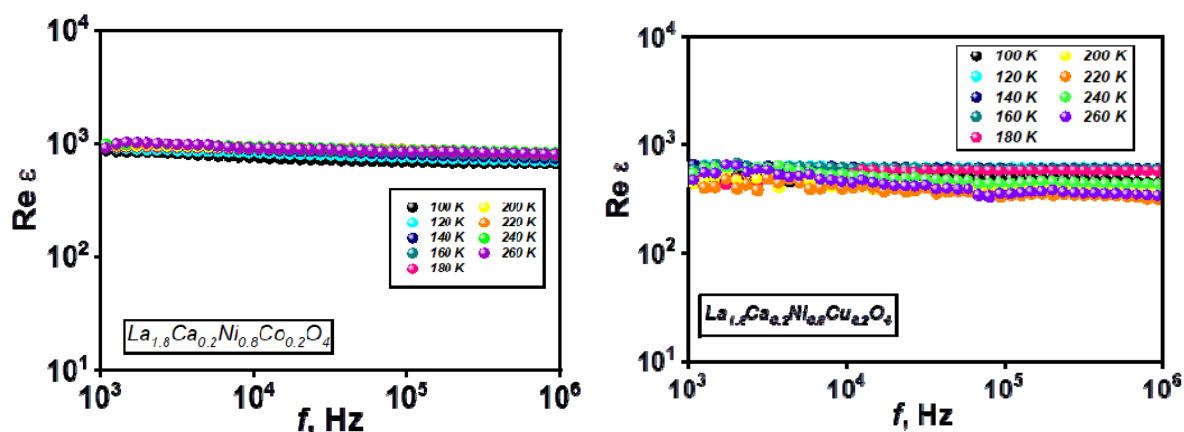


Рис. 1. Графики температурной зависимости диэлектрической проницаемости керамики $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) от частоты электрического поля

Допирование Ni медью приводит к стабилизации значения $\text{Re } \epsilon$ (рис. 1) вплоть до $f = 10^6$ Гц при $T = 100$ – 260 К. Значения $\text{Re } \epsilon$ для $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_4$ составляют порядка 10^3 и $7 \cdot 10^2$ соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90239 и при финансовой поддержке Государственного плана ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890025-9).

[1] Shi C.-Y., Hu Z.-B., Hao Y.-M. J. // Alloys and Comp. 2011. V. 509. P. 1333–1337.

[2] Chupakhina T.I., Gyrdasova O.I., Vladimirova E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 1184-1192.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ТИОФЕНСОДЕРЖАЩИХ МОСТИКОВЫХ ЛИГАНДОВ

¹Дубских В.А., ¹Лысова А.А., ¹Дыбцев Д.Н.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: dubsikh@niic.nsc.ru

Интенсивное развитие химии металл-органических координационных полимеров (МОКП) обусловлено наличием у них важных функциональных свойств, настраиваемых в широком диапазоне. Использование в качестве линкеров карбоксилатных лигандов с гетероциклическими фрагментами, в частности с тиофеновыми, оправдано возникновением дополнительных взаимодействий между каркасом и субстратом за счет индукционных диполь-дипольных контактов. Эта особенность приводит к улучшению характеристик таких соединений и расширению областей их применения [1]. Нами синтезированы соединения на основе 2,2'-бифиофен-5,5'-дикарбоновой кислоты (H₂btdc). Установлены их кристаллические структуры, химический и фазовый составы, исследованы термическое поведение.

Монокристаллы соединений [Mg₃(dmf)₄(btdc)₃]·DMF (1) и [Mg₃(dmf)₄(btdc)₃] (2) были получены из реакционной смеси одинакового состава, но при разных условиях. Синтез при 80°C приводит к образованию координационного полимера [Mg₃(dmf)₄(btdc)₃]·DMF. При более высокой температуре (130°C) из реакционной смеси образуется соединение [Mg₃(dmf)₄(btdc)₃]. Проведение синтеза при промежуточных температурах приводит к образованию смеси кристаллических продуктов в соответствующей пропорции. Нами был обнаружен и подробно исследован уникальный процесс твердофазного перехода низкотемпературной фазы в высокотемпературную с сохранением кристалличности вещества. Нагревание соединения 1 в течение недели при 130°C в маточном растворе или в чистом N,N-диметилформамиде (DMFA) приводит к его трансформации в соединение 2. Нагревание твердого образца соединения 1 в течение 6-ти часов при 85°C также приводит к трансформации.

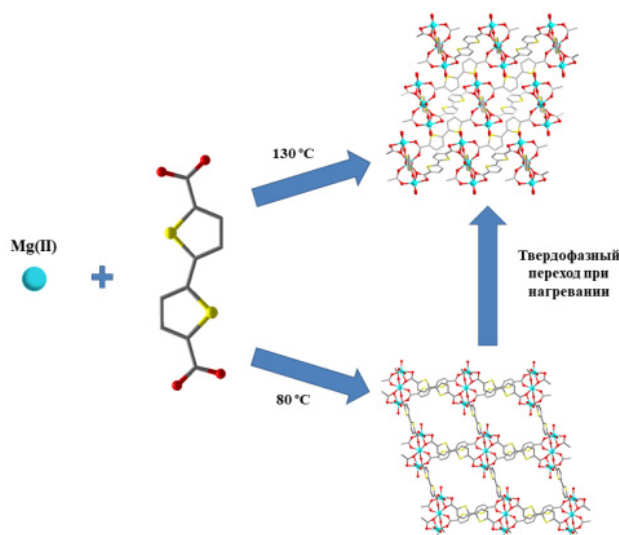


Рис. 1. Схема синтеза и фазового перехода координационных полимеров 1 и 2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-13-00203).

[1] Vsevolod A. Bolotov, Konstantin A. Kovalenko, Denis G. Samsonenko, Xue Han, Xinran Zhang, Gemma L. Smith, Laura J. Mc Cormick, Simon J. Teat, Sihai Yang, Matthew J. Lennox, Alice Henley, Elena Besley, Vladimir P. Fedin, Danil N. Dybtsev, and Martin Schröder // Inorg. Chem. 2018, 57, 5074–5082.

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ОКСИДЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА В СИСТЕМЕ (Ba, Sr, Ca, Mg, Pb)(Ti, Zr, Hf, Sn, Mn)O₃

¹Зайцева О.В., ^{1,2}Гудкова С.А., ¹Трофимов Е.А., ^{1,3}Живулин В.Е.,

¹Стариков А.Ю., ¹Винник Д.А.

¹ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, Россия

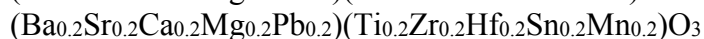
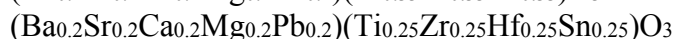
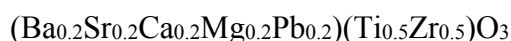
²МФТИ, Долгопрудный, Московская область, Россия

³ЮУрГГПУ, Челябинск, Россия

e-mail: nikonovaolga90@gmail.com

Целью наших исследований стало получение методом твердофазного синтеза образцов новых высокоэнтропийных оксидов со структурой перовскита для систем, которые ранее не становились объектом исследования с позиций создания высокоэнтропийных фаз, а также исследование состава, структуры и свойств полученных образцов. Такие вещества могут представлять интерес для исследования, поскольку вещества со структурой перовскита часто проявляют полезные свойства (электрические, магнитные, химические). Частью проводимых работ стало получение образцов высокоэнтропийных оксидов, относящихся по составу к системе (Ba,Sr,Ca,Mg,Pb)(Ti,Zr,Hf,Sn,Mn)O₃, а также к более простым системам.

Составы шихты для твердофазного спекания были рассчитаны исходя из следующих гипотетических формул синтезируемых фаз:



Таблетки из тщательно перемешанной и перетёртой шихты спекали в течение 5 часов в атмосфере воздуха при температуре 1400 °С на платиновой подложке, помещенной в трубчатую печь с карбидокремниевыми нагревателями.

По окончании термообработки образцы охлаждали, после чего исследовали излом таблеток, прежде всего, с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM7001F, снабжённого рентгеновским спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа образцов. Также с целью исследования структуры, полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV с Cu K α -излучением.

Исследование структуры и химического состава исследованных образцов показало, что во всех образцах в значительных количествах образуется высокоэнтропийное кристаллическое вещество со структурой перовскита (при этом в заметных количествах образуются и другие оксидные фазы). Определены элементы, которые образуют высокоэнтропийную структуру (Ba,Sr,Ca,Ti,Zr,Hf,Sn), а также элементы (Pb, Mg, Mn), которые по разным причинам с трудом растворяются в высокоэнтропийной структуре.

Дальнейшие исследования в этом направлении должны позволить получить монофазные образцы такого рода вещества, пригодные для изучения его электромагнитных характеристик.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10046).

ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА СОДОПИРОВАНИЯ НА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $Zn_{2-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$

Иванова И.В., Самигуллина Р.Ф., Зайцева Н.А., Бакланова И.В.,
Ротермель М.В., ¹Красненко Т.И.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: iwanova.irina21@yandex.ru

Активированный марганцем α - $Zn_2SiO_4:Mn$ со структурой виллемита остается одним из наиболее востребованных люминофоров зеленого свечения для дисплеев и мониторов благодаря своей химической и термической стабильности.

При допировании катионной подсистемы ионами двухвалентных металлов образуются протяженные твердые растворы, однако систематических исследований влияния иона-содопанта магния на кристаллохимические свойства $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ранее не проводились.

Цель настоящей работы – определение влияния содопирования $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ на его кристаллохимические и оптические свойства в присутствии содопанта магния.

Образцы $Zn_2SiO_4:Mn,Mg$ и $Zn_2SiO_4:Mn$ синтезировали из оксидов по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировали методом РФА с помощью дифрактометра Shimadzu, (CuK α - излучение, интервал углов 2θ от 10 до 60°). Расчет кристаллохимических параметров элементарных ячеек осуществляли методом Ритвельда в программной среде Fullprof 2010. Спектры излучения регистрировали с помощью флуориметра Varian Cary Eclipse (ксеноновая лампа 75 кВт).

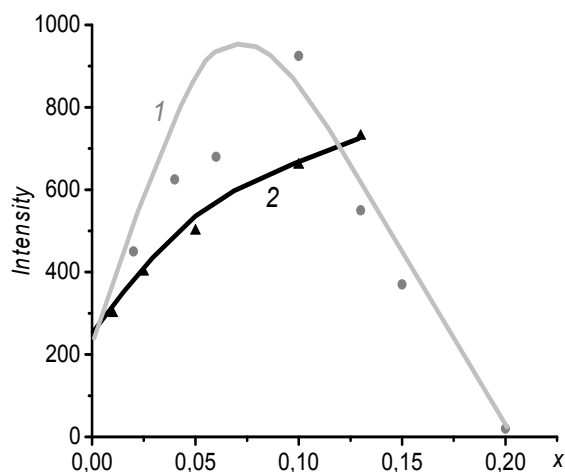


Рис. 1. Концентрационные зависимости люминесценции $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ (1) и $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ (2)

Сравнительный анализ показывает, что при $x < 0.08$ интенсивность свечения $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ выше, чем для твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ при аналогичном содержании марганца (рис. 1).

При концентрациях марганца $0.08 < x \leq 0.20$ в присутствии магния происходит тушение люминесценции, что может быть связано с увеличением концентрации оптически неактивных кластеров $Mn^{2+}-Mn^{2+}$. Образование кластеров, вероятно, вызвано сближением ионов марганца при замещении ионом марганца и ионом магния в неэквивалентные позиции цинка.

Можно предположить, что рост интенсивности свечения твердого раствора

$Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ при $0 \leq x < 0.08$ и ее превышение по сравнению с таковой для $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ могут быть связаны с искажениями структуры виллемита. Структура $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$ при $0 \leq x < 0.08$ менее деформирована, чем при замещении только Mn^{2+} , что приводит к уменьшению диссипации энергии на искажениях решетки матрицы и увеличению интенсивности свечения $Zn_{1.92-2x}Mn_{2x}Mg_{0.08}SiO_4$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 19-03-00189А).

МЕХАНИЗМЫ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЛИТИЙ-МАГНИЕВОМ ФОСФАТЕ, АКТИВИРОВАННОМ РЗЭ

¹Калинкин М.О., ²Акулов Д.А., ¹Келлерман Д.Г.,
³Абашев Р.М., ³Сюрдо А.И.

¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
ИЕНУМ УРФУ, Екатеринбург, Россия

³ИФМ УрО РАН, 18, Екатеринбург, Россия
e-mail: kalinkin@ihim.uran.ru

Материалы, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ), занимают важное место в современных оптических технологиях. Для f- оболочек, экранированных заполненными s- и p- оболочками, характерны спектрально узкие электронные переходы с длинами волн в диапазоне от дальнего ИК до вакуумного УФ. Одним из направлений использования оптических материалов, допированных РЗЭ, является создание детекторов ионизирующего облучения, работающих в режимах термически- (ТСЛ) и оптически (ОСЛ) стимулированной люминесценции. Большое внимание в последнее время уделяется литий-магниевому фосфату LiMgPO_4 , активированному тербием, который продемонстрировал высокую чувствительность к облучению и линейную дозовую зависимость.

Целью настоящей работы было исследование влияния широкого круга РЗЭ, введенных в LiMgPO_4 , на термолюминесценцию полученного дозиметрического материала. Установлено, что недопированный LiMgPO_4 характеризуется собственной термолюминесценцией, т.е. облученный образец, будучи нагретым до 100-300 °С начинает излучать, и интенсивность высвечивания пропорциональна дозе облучения. Интенсивность ТСЛ для недопированного фосфата невелика и недостаточна для его практического применения, но она существенно усиливается при добавлении активатора (Рис. 1). Особенно эффективным является допирование Er и Tb.

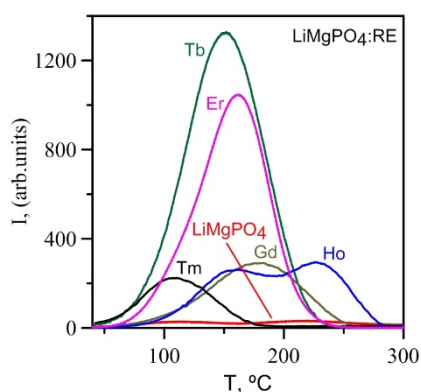


Рис. 1. Термолюминесценция $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$

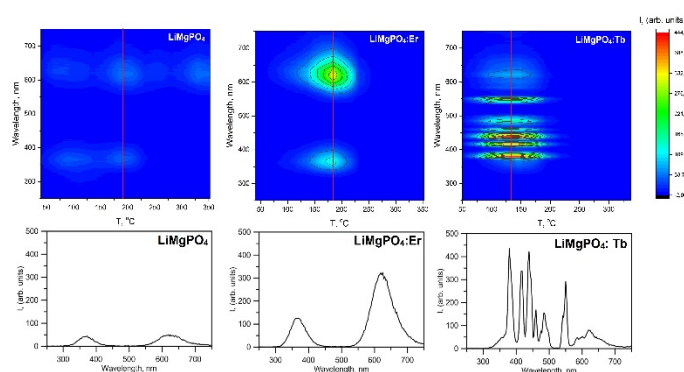


Рис. 2. Спектры ТСЛ LiMgPO_4 и $\text{LiMgPO}_4:\text{RE}$

Спектр ТСЛ чистого состоит из двух широких линий с центрами при 360 нм и 650 нм (Рис. 2). Эти линии связаны с существованием структурных дефектов, которые выступают в роли ловушек электронов и дырок. В работе показано, что спектры LiMgPO_4 , допированного Tb, Dy, Tm и Sm являются суперпозицией спектра матрицы и спектра, создаваемого переходами в РЗЭ, в то время как для Er, Ho, Gd и Nd характерно безизлучательное девозбуждение. Спектры LiMgPO_4 , допированного этими элементами, содержат только усиленные линии матрицы. Таким образом, в работе показано, что для LiMgPO_4 возможны два механизма ТСЛ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00121).

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА БАРИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ОЛОВОМ

^{1,2}Касьянова А.В., ^{1,2}Лягаева Ю.Г., ^{1,2}Медведев Д.А.

¹ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²УрФУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: kasyanova.1996@list.ru

Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) на сегодняшний день являются одной из наиболее перспективных и высокоэффективных систем для преобразования химической энергии в электрическую [1]. В качестве электролита в среднетемпературных ТОТЭ перспективно использование высокотемпературных протонных проводников, например, допированных акцепторными примесями оксидов $BaZrO_3$ [2]. Несмотря на хорошую стабильность данного материала, ввиду высокого зернограничного сопротивления, его электропроводность является неудовлетворительной. Одной из возможных альтернатив цирконатам бария могут быть материалы на основе оловосодержащих оксидов [3]. Свойства данных материалов зависят от содержания в них олова, поэтому целью данной работы являлось изучение влияния концентрации олова на транспортные свойства материалов на основе $BaZr_{0.8-x}Sc_{0.2}Sn_xO_{3-\delta}$.

Порошки состава $BaZr_{0.8-x}Sc_{0.2}Sn_xO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ и 0.2) были получены с применением цитрат-нитратного метода синтеза. Для достижения однофазности синтез материалов осуществлялся в две стадии: при температурах $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (5 ч) и $1150\text{ }^\circ\text{C}$ (5 ч) с промежуточным помолом. Спекание керамических образцов проводили при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Фазовый состав материалов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции (РФА, Rigaku D/MAX-2200VL/PC). Транспортные свойства исследуемых образцов в различных атмосферах были исследованы четырехзондовым методом на постоянном токе (ZIRCONIA-318). Также была установлена зависимость электропроводности материалов от парциального давления кислорода при температурах $700, 800$ и $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно данным РФА образцов, все материалы исследуемой системы обладают кубической структурой типа перовскита с пространственной группой $Pm\bar{3}m$. Относительная плотность образцов составила от 55 до 61 %. Введение спекающей добавки CuO в количестве 0.5 мас. % позволило повысить относительную плотность материалов до 76 %. На основании проведенных исследований было установлено, что наивысшей проводимостью обладает состав с $x = 0.1$ (1.17 мСм/см^2 при $700\text{ }^\circ\text{C}$). При этом данная зависимость наблюдается как в атмосфере влажного воздуха, так и в атмосфере влажного водорода (3% H_2O). Значения энергии активации материалов находятся в диапазоне $0.16 - 0.28\text{ эВ}$ во влажном водороде и $0.61 - 0.69\text{ эВ}$ во влажном воздухе. Анализ зависимости проводимости от парциального давления кислорода показал, что легирование базового оксида оловом в количестве 10 мол.% практически не приводит к изменению как электронной, так и ионной составляющей общей проводимости. В частности, ионная проводимость при $900\text{ }^\circ\text{C}$ для $x = 0$ составляет 0.67 мСм см^{-1} , а для $x = 0.1-0.85$ мСм см^{-1} . В то же время увеличение концентрации олова приводит к снижению ионной проводимости до значений 0.52 мСм см^{-1} .

Таким образом в работе было исследовано влияние концентрации олова на электрические свойства $BaZr_{0.8-x}Sc_{0.2}Sn_xO_{3-\delta}$. На основании полученных результатов было установлено, что увеличение содержания олова в исследуемой системе до 10 мол. % приводит к увеличению как общей, так и ионной проводимости.

[1] Steele B. C., Heinzel A. //Nature. 2001. Vol. 414. P 345.

[2] Dai H., Kou H., Wang H. et al. // Electrochem. Commun. 2018. Vol. 96. P. 11–15.

[3] Geneste G. Ottochian A., Hermeta J. et al // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. Vol. 7. P. 19104-19118.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕЗИСТИВНОГО НАГРЕВА МИКРОТРУБЧАТЫХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН

^{1,2}Ковалев И.В., ^{1,3}Попов М.П., ¹Немудрый А.П.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГТУ, Новосибирск, Россия

³НГУ, Новосибирск, Россия

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

Кислородопроницаемые (КП) микротрубчатые (МТ) мембраны на основе оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью находят применение в различных современных технологиях, таких как: парциальное окисление углеводородов; мембранная сепарация кислорода и др., а также выступают в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов.

Рабочая область температур МТ КП мембран начинается свыше 600 °С, что позволяет легко встраивать их в высокотемпературные процессы. В связи с этим возникает проблема выбора способа нагрева. В классическом варианте нагрев осуществляется внутри печи, однако данный способ усложняет доступ к поверхности мембраны для ее изучения, а также затрудняет герметизацию мембраны в высокотемпературной области.

Для того чтобы избежать перечисленных недостатков, лабораторией №7 ИХТТМ СО РАН был предложен способ резистивного нагрева МТ КП мембран переменным электрическим током, что не только устранило минусы печного нагрева, но и увеличило общую энергоэффективность [1, 2]. Все это дало повод для дальнейшего исследования влияния электрического тока на процесс кислородного транспорта, общую стабильность и структуру данных мембран.

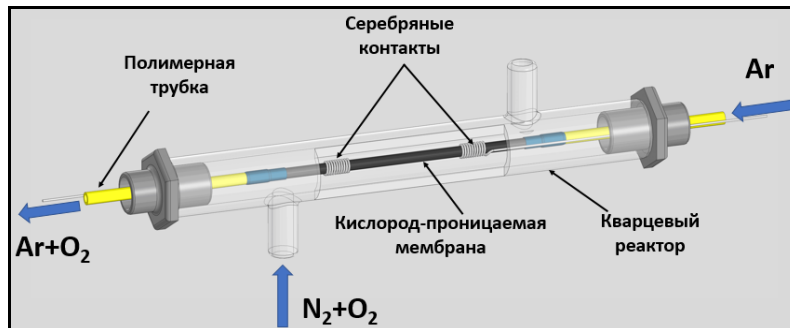


Рис. 1. Реактор для исследования кислородной проницаемости

В данной работе была исследована стабильность МТ КП мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.7}Fe_{0.2}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$, нагретых постоянным и переменным током. Для экспериментов был использован реактор, изображенный на рисунке 1.

Показано, что использование постоянного тока для резистивного нагрева таких мембран оказывает негативное воздействие на стабильность их структуры и не влияет на процесс кислородного транспорта.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИХТТМ СО РАН № АААА-А17-117030310277-6 и частично поддержана проектом РФФИ № 18-03-00485а.

[1] М.П. Попов, С.Ф. Бычков, А. П. Немудрый, Увеличение производительности кислородпроводящих мембран при их нагреве электрическим током // Доклады академии наук. 2018. Т. 478. № 3. С. 306–309.

[2] M.P. Popov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry, Direct AC heating of oxygen transport membranes // Solid State Ionics. – 2017. – Vol. 312. – P. 73–79.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В Li- И Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

^{1,2}Коцун А.А., ¹Столярова С.Г., ^{1,2}Окотруб А.В., ^{1,2}Булусева Л.Г.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: kotsun15@gmail.com

Благодаря своим характеристикам щелочные металл-ионные аккумуляторы на данный момент являются эффективными накопителями энергии. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) прочно вошли в жизнь человеческого общества, обеспечивая автономное энергопитание различных портативных устройств (смартфоны, ноутбуки, наушники и т.д.) и более мощных устройств (автобусы, метро, электродвигатели и гибриды и т.д.), а натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются их перспективной заменой за счет низкой стоимости материалов и более безопасной транспортировки.

Дисульфид молибдена является перспективным анодным материалом для данных аккумуляторов за счет своих преимуществ: слоистой структуры, большого межслоевого расстояния (0.65 нм) и высокой теоретической емкости 669 мАч/г, что примерно в 2 раза больше чем у стандартного анодного материала – графита (372 мАч/г). При этом MoS₂ обладает, низкой стоимостью и стабилен на воздухе [1]. Однако электроды из объемного MoS₂ страдают от плохой стабильности при циклировании и низкой проводимости из-за которой предлагается использовать гибриды на его основе, например, с проводящими углеродными материалами [2]. Другим подходом для устранения этих недостатков является синтез наноструктурированного MoS₂, содержащего дополнительные центры для адсорбции Li⁺ или Na⁺ ионов (края, поры, вакансии).

В работе предложена оригинальная методика синтеза, основанная на методе быстрого нагрева соединений, одновременно содержащих S и Mo. Синтез гексагонального сульфида включал три стадии: приготовление суспензии тетраиомолибдата аммония, получение аэрогеля и быстрый нагрев аэрогеля при различных температурах (500-700 °С) в атмосфере Ar. Структура и состав материалов исследованы методами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), элементного анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Из полученной серии образцов MoS₂ были изготовлены электроды и собраны электрохимические элементы с металлическим литием и натрием в качестве противоиэлектрода.

Использование в качестве анодного материала в ЛИА и НИА наноструктурированного MoS₂ демонстрирует высокие значения емкости 850–1130 мАч⁻¹ при плотности тока 0.1 Аг⁻¹, соответственно. Эти значения превышают теоретическую емкость 669 мАч⁻¹ для объемного MoS₂ за счет протекания дополнительных реакций взаимодействия с серой. Наилучшие емкостные характеристики продемонстрировали образцы MoS₂, синтезированные при 700 °С и 600 °С для ЛИА и НИА, соответственно.

Работа была выполнена при поддержке РНФ (Грант 16-13-00016).

[1] Stephenson T. et al. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites //Energy & Environmental Science. – 2014. – Т. 7. – №. 1. – С. 209-231.

[2] Zhang R. et al. How does Molybdenum Disulfide Store Charge: A Minireview //ChemSusChem. – 2020.

ПОИСК НОВЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРАТОВ, ИЗОТИПНЫХ БЮЧЛИИТУ

¹Кузнецов А.Б., ¹Кох К.А., ¹Кононова Н.Г., ²Уралбеков Б.,

³Светличный В.А., ¹Симонова Е.А., ¹Кох А.Е.

¹ИГМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²КазНУ, Алматы, Казахстан

³СФТИ ТГУ, Томск, Россия

e-mail: ku.artemy@igm.nsc.ru

Минерал бючлиит ($K_2Ca(CO_3)_2$) кристаллизуется в тригональной пространственной группе $R\bar{3}m$ с параметрами элементарной ячейки $a = 5.4526(12) \text{ \AA}$, $c = 17.781(8) \text{ \AA}$, $Z = 3$. Структура бючлиита представлена атомами K^{1+} с девятёрной координацией, которые имеют два типа связей К-О, из которых 6 коротких (2.86 \AA) и 3 длинных (3.07 \AA), тогда как атомы Ca^{2+} расположены в октаэдрах с длинами связей Са-О 2.34 \AA . Атом C^{4+} окружен тремя эквивалентными атомами кислорода, формирующими плоский треугольник с длинами связей С-О 1.30 \AA . Однако практического применения данный минерал не имеет в отличие от изотипных ему боратов. Например, $RNa_3(BO_3)_2$ ($R = Sc, Y, La-Lu$) являются люминофорами с низким концентрационным тушением. Существование подобных мультикатионных боратов предполагает получение более сложных соединений путем замещения, например, Na^+ / Ba^{2+} , а также, РЗЭ. Таким образом, были открыты $NaBaSc(BO_3)_2$ и $NaBaY(BO_3)_2$ в четверной системе $R_2O_3-BaO-Na_2O-B_2O_3$. Последовательное замещение $Na \rightarrow K$ и $Ba \rightarrow Sr$ в новых соединениях привело к открытию $KBaR(BO_3)_2$ и $KSrR(BO_3)_2$, кристаллизующихся в пространственных группах $R-3$ и $C2/c$, соответственно. Оба этих соединения состоят из двух типов слоев, которые перпендикулярны оси c . Таким образом, структуры $NaBaSc(BO_3)_2$, $NaBaY(BO_3)_2$, $KBaY(BO_3)_2$ и $KSrY(BO_3)_2$ можно представить, как состоящие из AO_3 слоев, где A – большой катион (щелочной или щелочноземельный металл). Основой такого слоя AO_3 составляют плоские BO_3 группы, занимающие одну из двух позиций. Слои между собой соединяются октаэдрически координированным катионом (M). Каждый $[A(BO_3)]$ слой формирует одну позицию M катиона. Это все приводит к формированию двухслойных пакетов $\{[A(BO_3)]-M-[A(BO_3)]\}$, которые удерживаются вместе благодаря слегка смещённым катионам A^{2+} . Все катионы расположены на тройной оси с последовательностью $M1-(A^{2+})-B2-B1-(A^{1+})-M2-(A^{1+})-B1-B2-(A^{2+})-M1$. Таким образом, можно заключить, что особенности распределения A - катионов в структуре определяют метрику ячейки и симметрию соединений.

В настоящей работе при исследовании систем $Ln_2O_3-B_2O_3-CaO-K_2O$ ($Ln = La, Pr, Nd$) и $Sc_2O_3-B_2O_3-BaO-Li_2O$ были успешно синтезированы и выращены соединения $KCaLn(BO_3)_2$ ($R = La, Pr, Nd$) и $Li_3Ba_4Sc_3V_8O_{22}$. Для соединений $KCaLn(BO_3)_2$ ($Pbca$) и $Li_3Ba_4Sc_3V_8O_{22}$ ($P\bar{1}$) были расшифрованы структуры, установлены температуры инконгруэнтного плавления, изучены спектры ИК и КР, а также спектры поглощения и люминесценции.

Данная работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 18-32-20001 и 19-33-90012, базового проекта ИГМ СО РАН и ГФ МОН РК IRN AP05130794.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
НА СТЕПЕНЬ АМОРФИЗАЦИИ ПОКРЫТИЙ
ИЗ СПЛАВА Fe₆₆Cr₁₀Nb₅V₁₉**

^{1,2}Кучумова И.Д., ²Батраев И.С., ¹Черкасова Н.Ю., ³Борисенко Т.А.

¹НГТУ, Новосибирск, Россия

²ИГиЛ СО РАН, Новосибирск, Россия

³ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: ivannakz@mail.ru

Перспективным направлением в машиностроении является формирование износостойких композиционных покрытий, состоящих из твердых армирующих частиц, равномерно распределенных в более мягкой металлической матрице. В качестве армирующих частиц используют аморфные углеродные фазы, керамический порошок, порошки твердых сплавов, нитридов, карбидов и др. В литературе встречаются работы, в которых стеклообразующие сплавы на основе железа используют в качестве более пластичной матрицы для формирования композиционных покрытий с добавлением керамического порошка. Выбор данного матричного материала обусловлен его высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью. Работ, посвященных детонационному напылению композиционных покрытий на основе стеклообразующих сплавов железа, армированных керамическими порошками, встречается мало. Анализ имеющейся литературы показал, что стойкость к износу у композиционных покрытий в 2.5 раза выше, чем у покрытий с аморфной структурой на основе железа с тем же химическим составом. Коррозионная стойкость аморфных покрытий не уменьшается при добавлении порошка оксида алюминия. Ранее нами были успешно получены детонационные покрытия из сплава Fe₆₆Cr₁₀Nb₅V₁₉, имеющего высокую стеклообразующую способность. Полученные покрытия имеют высокую степень аморфизации, высокую адгезию, низкую пористость и высокую твердость [1].

В данной работе представлены результаты детонационного напыления композиционных покрытий из сплава Fe₆₆Cr₁₀Nb₅V₁₉ с добавлением порошка оксида алюминия (Reiman, Германия). В качестве напыляемой порошковой смеси использовался порошок сплава на основе железа с добавлением 20 вес. %, 40 вес. % и 60 вес. % оксида алюминия. Напыление покрытий проводили на современном детонационном комплексе ССДС2000. При напылении использовали взрывчатую смесь с соотношением газовых компонентов O₂/C₂H₂ = 1.1. При данном соотношении газовых компонентов продукты детонации имеют восстановительную среду, что позволяет предотвратить окисление частиц порошка в процессе напыления. Объем взрывчатой смеси варьировали в диапазоне 40–60 % от общего объема ствола установки с шагом в 10 %.

Результаты исследования показали, что покрытия имеют высокое содержание аморфной фазы, высокую твердость и низкую пористость. На рентгенограммах покрытий отсутствуют пики кристаллической фазы алюмооксидного порошка, что связано с обволакиванием керамического порошка металлической матрицей. Фрактографический анализ покрытий показал высокую когезию частиц порошка Al₂O₃ с матрицей аморфного сплава.

Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках реализации программы развития НГТУ, научный проект №С20-22 и РФФИ (№ 20-38-90069).

[1] Kuchumova I.D. et al. // Metals. 2019. V. 9, iss. 8. Art. 846 (12). Mode of access: <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/8/846>.

АПКОНВЕРСИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ $\text{BaY}_2\text{Ge}_3\text{O}_{10}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$

Липина О.А., Сураг Л.Л., Меленцова А.А.,
 Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.
 ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
 e-mail: LipinaOlgaA@yandex.ru

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется созданию апконверсионных материалов, которые могут быть использованы в биомедицине, энергетике, при осуществлении лазерной генерации, а также в качестве активной среды для создания бесконтактных датчиков температуры.

Новая серия триортогерманатов $\text{BaY}_{2-10x}\text{Yb}_{9x}\text{Er}_x\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ($x = 0.005, 0.015, 0.025, 0.05, 0.1, 0.15$) была синтезирована по стандартной керамической технологии. По результатам рентгенографических исследований, было установлено, что все образцы кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$ ($Z = 2$). Кристаллическая решетка состоит из бесконечных зигзагообразных цепочек, сформированных из октаэдров REO_6 (где $\text{RE} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}$) и объединенных между собой триортогруппами $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$. Атомы Ba (КЧ = 8) располагаются в каналах параллельных направлению $[100]$.

Возбуждение образцов $\text{BaY}_{2-10y}\text{Yb}_{9y}\text{Er}_y\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ осуществлялось излучением лазерного диода с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм, $P_{\text{max}} = 270$ мВт. Характерные спектры апконверсионной люминесценции германатов содержат две группы линий в области 510–575 нм и 630–700 нм, обусловленных $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ переходами в ионах Er^{3+} . По результатам проведенных концентрационных исследований выявлено, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладает состав $\text{BaY}_{1.75}\text{Yb}_{0.225}\text{Er}_{0.025}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$. Для данного образца были проведены температурные исследования в интервале 25–225 °С (298–498 К), по результатам которых были построены зависимости соотношения интенсивностей двух аналитических полос ($\text{FIR} = I_H / I_S$) (рис. 1).

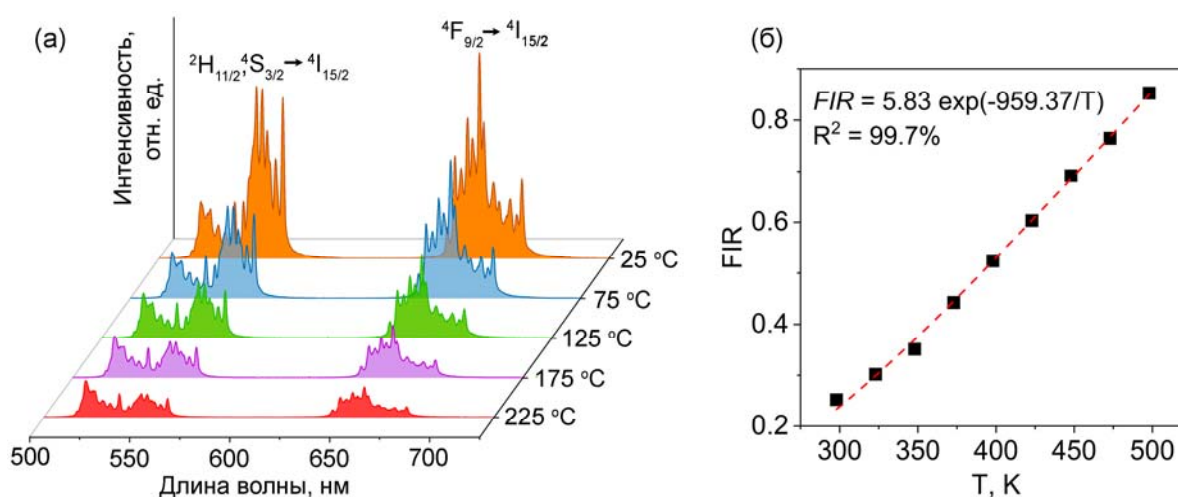


Рис. 1. Спектры апконверсионной люминесценции германата $\text{BaY}_{1.75}\text{Yb}_{0.225}\text{Er}_{0.025}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$, измеренные при различных температурах, $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм (а); температурная зависимость отношения интенсивностей двух аналитических полос с максимумами при 521 и 552 нм (б).

Для оценки перспективности дальнейшего использования $\text{BaY}_{1.75}\text{Yb}_{0.225}\text{Er}_{0.025}\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ в качестве активной среды датчика температуры был выполнен расчет абсолютной чувствительности. Максимальное значение $S_a = 0.33$ %/К достигается при $T = 160\text{--}225$ °С (433–498 К).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-00219).

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ Sr-(Gd, Pr)-Co-O**

Маклакова А.В., Власова М.А., Волкова Н.Е., Черепанов В.А.

Уральский Федеральный Университет

им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

e-mail: anastasia_maklakova@mail.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их потенциального применения в различных областях техники.

Поэтому целью данной работы явились оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системах Sr-(Gd, Pr)-Co-O.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Уточнение параметров элементарных ячеек осуществляли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

С помощью рентгенофазового анализа установлено образование рядов твёрдых растворов $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4-\delta}$, где $Ln = Pr, Gd$. Для всех однофазных составов из рентгенографических данных рассчитаны параметры и объем элементарных ячеек. При увеличении концентрации иона лантанида наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки, что может быть объяснено размерными эффектами.

Абсолютную кислородную нестехиометрию соединений определяли методами прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в установках ТГ и дихроматометрического титрования.

Монотонный характер дилатометрических кривых для $Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$ подтверждает отсутствие фазовых переходов. Линейные участки кривых были статистически обработаны линейными уравнениями. Статистическая обработка зависимостей линейными уравнениями была проведена для участков, находящихся в температурном интервале $580 \leq T, ^\circ C \leq 920$.

При увеличении температуры наблюдается уменьшение общей электропроводности образца, что обусловлено увеличением числа кислородных вакансий с ростом температуры, приводящее к понижению средней степени окисления кобальта, а, следовательно, понижающее концентрации основных носителей заряда. Положительные значения коэффициента Зеебека во всем изученном интервале температур свидетельствуют о преимущественно дырочном типе проводимости.

Показано, что твердые растворы состава $Sr_{0.7}Gd_{0.3}CoO_{3-\delta}$, $Sr_{0.9}Gd_{0.1}CoO_{4+\delta}$ нельзя использовать в качестве электродов топливных элементов, где электролитом является стабилизированный оксид циркония. Если в качестве электролита выступает стабилизированный оксид церия $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$, то использование электродов из твёрдых растворов указанных составов возможно при температурах, не превышающих 1100 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90058).

ВЛИЯНИЕ ФОСФАТНОЙ КОМПОНЕНТЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИК В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ZrF_4

Масленникова И.Г., Гончарук В.К., Кавун В.Я.,
Слободюк А.Б., Полянцев М.М., Мирочник А.Г.
ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия
e-mail: *masl@ich.dvo.ru*

Создание новых оптических материалов, перспективных для изготовления телекоммуникационных систем, является приоритетным направлением в современном оптическом материаловедении [1].

Для практического применения предпочтительны стекла с низкой фононной энергией и хорошей механической и химической стабильностью. Фторофосфатные стекла и стеклокерамика на их основе сочетают свойства фторидных и фосфатных стекол, обладают такими качествами, как длительное время жизни люминесценции, высокая растворимость РЗЭ ионов и являются подходящим материалом для изготовления лазерных источников, оптических усилителей для телекоммуникаций [2, 3].

С целью получения активированных фторофосфатных стеклокерамик исследовано влияние фосфата натрия, метафосфатов натрия и лития на свойства фтороцирконатных систем ZBLA, ZBLAN, ZB. Определены две области стеклообразования: при малом содержании фосфатов (до 15–20 мол.%) и большом содержании фосфатов (более 80 мол. %). При введении во фтороцирконатные системы от 25 до 80 мол. % фосфатов стекла не формировались. При содержании фосфатной компоненты ($LiPO_3$) более 80 мол. % стекла включали кристаллическую фазу состава ZrP_2O_7 кубической модификации. Размер частиц ZrP_2O_7 снижался от 2-8 мкм до 50-700 нм при уменьшении концентрации ZBLA, ZB, что влияло на изменение прозрачности образцов.

Условия формирования стеклокерамики в смешанных системах исследованы методом контролируемой кристаллизации. Термообработка образцов в интервале температур T_g - T_{c1} при добавках фосфатной компоненты до 15–20 мол. % снижала интенсивность люминесценции (Er^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+}) в видимой области и вызывала кристаллизацию наноразмерных частиц $BaZrF_6$.

Необходимо отметить, что введение $NaPO_3$ повышает интенсивность люминесценции Er^{3+} ионов квантового перехода при 1530 нм в ближней ИК области примерно в 2.5 раза. Термообработка образцов стекла (стеклокерамика) вызывает гашение интенсивности люминесценции как в видимой, так и ИК областях. Однако при этом, в отличие от других переходов, интенсивность люминесценции Er^{3+} -содержащей стеклокерамики при 1530 нм превышает интенсивность исходного образца, не содержащего $NaPO_3$. Для Nd-допированных стекол и стеклокерамики такого эффекта не наблюдалось.

Для получения стеклокерамики наиболее оптимальными являются составы на основе ZBLA и ZB с содержанием фосфатной компоненты до 10–15 мол. % включительно, приемлемое время термообработки составляет 1,5–2 часа при температуре ниже T_{c1} .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

[1] Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В. и др. // Физ. хим. стекла. 2016. Т. 42, № 5. С. 627-635.

[2] Chen H., Chen F., Wei T. et al // Opt. Commun. 2014. Vol. 321. P. 183-188.

[3] Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // J. Fluor. Chem. 2015. Vol. 172. P. 22-50.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОМЕТАЛЛОКОМПОЗИТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ СТЕКЛО – АЛЮМИНИЙ

¹Гончарук В.К., ¹Масленникова И.Г., ²Мищенко М.Н., ¹Железнов В.В.

¹ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия

²ТОВВМУ, Владивосток, Россия

e-mail: masl@ich.dvo.ru

Исследовано влияние условий формирования стеклометаллокомпозиата (СМК) на прочность соединения стеклянных и алюминиевых слоев. Предложены оптимальные режимы для изготовления СМК цилиндрической формы.

Стеклометаллокомпозит является конструкционным материалом, состоящим из чередующихся слоёв стекла и металла, поверхности которых прочно соединены друг с другом [1]. При изготовлении СМК стеклянный слой может приобретать теоретическую прочность стекла (порядка 10 ГПа), придавая необычайно высокую прочность и ударную стойкость СМК в целом. Данный эффект достигается в результате устранения поверхностных и внутренних микродефектов стекла [2] и образования промежуточного (диффузионного) слоя, прочно скрепляющего стекло с металлом. Высокая прочность СМК при относительно малом весе позволяет создавать уникальные сооружения глубоководной, наземной и подземной техники.

Исследования проведены на тугоплавких и среднеплавких силикатных и низкоплавких фосфатных стеклах. В качестве металла использованы алюминий и его сплавы. Для равномерного распределения расплава стекла по поверхности металла применяли центробежное литье.

Прочность и другие физико-химические свойства СМК зависят от состава стекла и образующегося промежуточного (диффузионного) слоя стекло–алюминий. Установлено, что на качество диффузионного слоя влияют многие факторы: скорость вращения и начальная температура металлической формы, температура заливаемого расплава стекла, состав стекла, скорость охлаждения готового СМК. Для тугоплавких стекол необходима температура расплава стекла около 1500 °С при начальной температуре алюминиевой формы перед заливкой примерно 300 °С. Заливка расплава при температурах выше 1500 °С увеличивает вероятность алюмотермии. Интенсивное взаимодействие легкоплавкого стекла с алюминием происходит при температурах от 800 °С до 900 °С при вязкости расплава стекла 2–3Па·с. При скоростях центрифуги около 3000 об/мин наблюдается снижение напряжения на границе раздела стекло–алюминий и формирование диффузионного слоя, что препятствует образованию поверхностных микротрещин и взаимодействию стекла с влагой воздуха.

При получении СМК в оптимальных условиях заливки достигается высокое качество соединения слоев стекла и алюминия за счёт образования диффузного слоя толщиной до 15 микрон.

Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (грант № 18-3-026, Дальний Восток).

[1] Пикуль В.В. //Перспективные материалы. 1999. Т. 1. С. 61–64.

[2] Пух В.П., Байкова Л.Г., Кириенко М.Ф. и др. //ФТТ. 2005. Т. 47, № 5. С. 850–855.

РОЛЬ АЗОТА В СИНТЕЗЕ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЁНОК

¹Медведев А.Э., ²Емельянов А.А., ²Юдин И.Б., ²Плотников М.Ю., ³Окотруб А.В.

¹ИЛФ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия

³ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: medvedev@laser.nsc.ru

Возле включений примеси азота возникают вакансии [1], которые при концентрации более 0.1% имеют особое значение для термодинамической стабилизации структуры по отношению к переходу алмаз-графит [2], обеспечивая CVD рост алмаза в метастабильном состоянии. Также азот является наиболее подходящим кандидатом на роль допирующего агента при получении электронной примесной проводимости с глубоким донорным энергетическим уровнем (около 1.7 эВ). Кроме того, при использовании алмаза в качестве малоразмерной системы для квантовой информатики являются перспективными азотно-вакансионные дефекты NV⁻. Наконец, добавление азота в газовую смесь ускоряет рост граней {100} по отношению к {111} до 4-х раз [3], позволяя управлять структурой кристаллов алмаза в процессе газофазного химического осаждения.

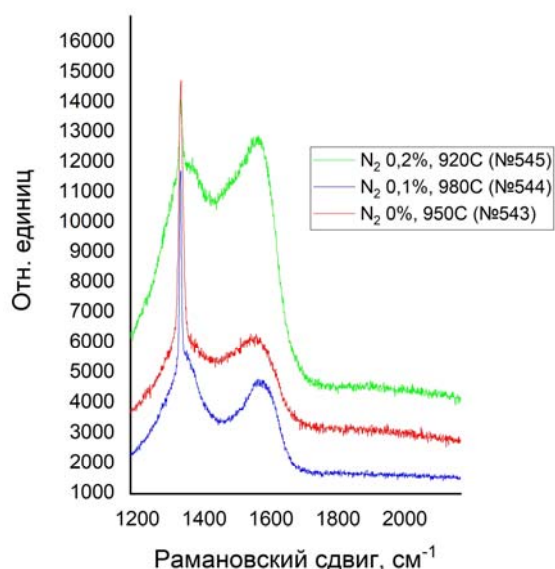
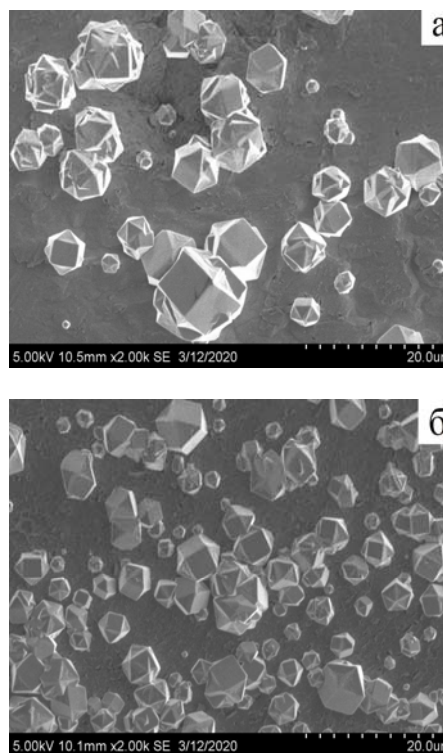


Рис. 1. Спектр КРС алмазоподобной плёнки полученной при активации газовой смеси накаливаемой вольфрамовой нитью

Рис. 2. Снимки РЭМ:

а – образец №543 (без азота);

б – образец №544 (с добавл. 1% азота)



По результатам измерения КРС спектра можно увидеть, что оптимальное содержание азота в смеси не более 0.1%. Добавка азота сужает линию алмаза 1333 см⁻¹, в нашем случае, от 20 см⁻¹ до 7 см⁻¹. Характер G - линии говорит о том, что присутствующий графит находится в сильно разупорядоченном (сажеподобном) состоянии. Более высокую упорядоченность кристаллов при добавлении азота подтверждают и снимки РЭМ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 18-29-19130 мк и № 19-08-00533).

[1] Davies G., Lawson S., Collins A. et al. //Phys. Rev. B. 1992. P. 46.

[2] Bar-Yam Y., Moustakas T.D. //Nature. 1989. V. 342. P. 786–787.

[3] Yiming Z., Larsson F., Larsson K. //Theor. Chem. Ass. 2014. V. 133. P. 1432.

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$**

^{1,2}Криворучко Ю.А., ¹Осипов А.В., ¹Уголков В.Л., ¹Мезенцева Л.П.

¹*ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия*
²*СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия*
e-mail: krivoruchkoyulya@yandex.ru

Оригинальная методика синтеза была использована для получения керамических композитов на основе системы $\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$. Наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, где $x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, 0.8$ и 1.0 , синтезированы по золь-гель технологии. Синтез компонентов осуществляли отдельно приемом обратного осаждения; затем полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (золи) смешивали и добавляли раствор аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей [1].

Метод РФА показал, что при синтезе порошков-прекурсоров наблюдалось образование гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфного $\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Кривые ДСК/ТГ исходных наноразмерных порошков отвечают превращениям, происходящим в композиционных смесях при нагревании на воздухе до 1500°C . В первую очередь, это эндотермические эффекты, связанные с удалением воды из образцов, разложением гидроксида циркония и сопровождающиеся потерей массы. Эти процессы заканчиваются при нагревании примерно до 600°C . Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны, по-видимому, с кристаллизацией нанодисперсного ZrO_2 (моноклинного) при температуре около 900°C , затем с переходом моноклинного ZrO_2 в тетрагональную форму выше 1000°C и далее в кубическую около 1200°C .

В работе оценены тепловые эффекты, связанные с происходящими в наноразмерной системе превращениями. При этом следует отметить, что на кривых охлаждения композиций никаких эффектов не наблюдается.

Измерена также удельная теплоемкость образцов в интервале температур от комнатной до 1000°C .

Методом РФА установлено, что при температуре выше 600°C композиции представляют собой смесь моноклинных фаз LaPO_4 и ZrO_2 вплоть до 1600°C .

В работе показано влияние добавки оксида циркония на микроструктуру керамических композитов с увеличением температуры спекания. Изменения свидетельствуют о заметном подавлении интенсивного роста зерен моноклинного LaPO_4 и снижении пористости образцов $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$. Полученные результаты можно сравнить с данными, представленными в [2] для керамических образцов LaPO_4 и $0.8\text{LaPO}_4 - 0.2\text{ZrO}_2$.

При этом микротвердость образцов по Виккерсу растет с увеличением температуры спекания, но снижается с ростом концентрации оксида циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00488-а).

[1] Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. N 2. P. 427–441.

[2] Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A. et al. // Glass Physics and Chemistry. 2019. V. 45. N 6. P. 565–572.

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ
ПРИ ОБРАЗОВАНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{LaPO}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$**

^{1,2}Ловцова О.Ю., ¹Осипов А.В., ¹Уголков В.Л., ¹Мезенцева Л.П.

¹*ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия*
²*СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия*
lovtsova1996@mail.ru

Для получения керамических композитов на основе ортофосфата лантана (LaPO_4) и оксида иттрия (Y_2O_3) применили оригинальную золь-гель методику, описанную в [1]. Наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$, где $x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, 0.8$ и 1.0 , получали путем раздельного синтеза компонентов приемом обратного осаждения; полученные коллоидные растворы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ затем смешивали и добавляли раствор аммиака для коагуляции соответствующих композиций в виде гелей.

Метод РФА показал, что при синтезе порошков-прекурсоров наблюдалось образование гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и рентгеноаморфного $\text{Y}(\text{OH})_3$. Кривые ДСК/ТГ исходных наноразмерных порошков отвечают процессам, происходящим в композиционных смесях при нагревании на воздухе до 1500°C . В первую очередь, это эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы и связанные с удалением воды из образцов и разложением гидроксида иттрия. Эти процессы заканчиваются при нагревании примерно до 800°C . Далее наблюдаются экзотермические эффекты, не сопровождающиеся потерей массы, которые связаны, по-видимому, с кристаллизацией нанодисперсного Y_2O_3 (кубического) также при температуре около 800°C , с одновременным взаимодействием с моноклинным LaPO_4 с образованием твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$. Наличие взаимодействия подтверждено данными РФА. Следует отметить, что в нашей работе [1] взаимодействие Y_2O_3 при его концентрации в композициях ≤ 0.2 с LaPO_4 не наблюдалось, в то время как авторами работы [2] отмечено наличие YPO_4 в керамическом образце с 20 масс.% Y_2O_3 ($x \approx 0.2$).

В работе оценены тепловые эффекты, связанные с происходящими в наноразмерной системе превращениями. При этом следует отметить, что на кривых охлаждения композиций никаких эффектов не наблюдается.

Измерена также удельная теплоемкость образцов в интервале температур от комнатной до 1000°C .

Рассмотрено влияние добавки оксида иттрия на дисперсность порошков, удельную поверхность, и микроструктуру керамических композитов. Изменения свидетельствуют о заметном подавлении интенсивного роста зерен моноклинного LaPO_4 и снижении пористости образцов $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ при увеличении температуры спекания. При этом микротвердость образцов по Виккерсу растет с увеличением температуры спекания, но снижается с ростом концентрации оксида иттрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00488-а).

[1] Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. V. 92. N 2. P. 427–441.

[2] Balamurugan K., Uthayakumar M., Sankar S. et al. // Mater. Manuf. Process. 2018. V. 33. N 4. P. 405–413.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 2,5-БИС(МЕТИЛТИО)-1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ

^{1,2}Мищенко А.А., ¹Иванова А.Д., ¹Роговой М.И., ^{1,2}Комаров В.Ю.,
^{1,2}Лавров А.Н., ¹Артемьев А.В., ^{1,2}Лавренова Л.Г.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НГУ, Новосибирск, Россия
e-mail: anastasiya_mishen@mail.ru

Поиск новых типов магнитно-активных координационных соединений является актуальной задачей как для развития фундаментальной координационной химии, так и для создания современных магнитных материалов [1, 2]. Полиазотсодержащие гетероциклические лиганды являются перспективными для синтеза комплексов, обладающих нетривиальными магнитными свойствами.

Нами получены новые координационные соединения меди(II) с 2,5-бис(метилтио)-1,3,4-тиадиазолом (tda) состава $\text{Cu}(\text{tda})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{tda})\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{tda})(\text{C}_2\text{N}_3)_2$. Проведена идентификация комплексов методами СНН-анализа, ИК-спектроскопии, РФА. Данные РФА показали, что все соединения кристаллические. Выращены монокристаллы соединений $\text{Cu}(\text{tda})\text{Br}_2$, $\text{Cu}(\text{tda})\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{tda})(\text{C}_2\text{N}_3)_2$, методом РСА определены их кристаллические структуры.

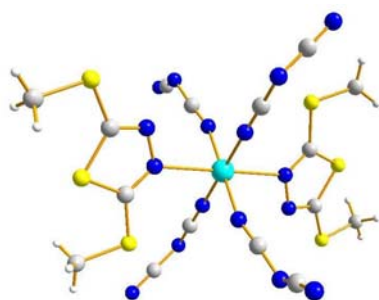


Рис. 1. $\text{Cu}(\text{tda})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2$

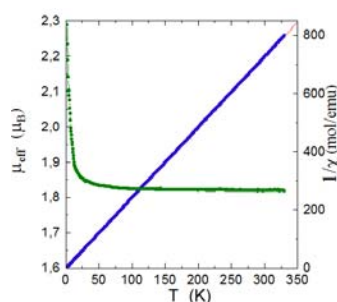


Рис. 2. $\text{Cu}(\text{tda})_2(\text{C}_2\text{N}_3)_2$

Комплексы $\text{Cu}(\text{tda})\text{Hal}_2$ ($\text{Hal} = \text{Cl}^-$, Br^-) являются моноядерными, их координационные полиэдры имеют плоско-квадратное строение с узлами CuN_2Hal_2 . Лиганд координируется к иону меди монодентатно одним из атомов азота тиадиазольного цикла. Напротив, комплекс дицианамид меди(II) является полиядерным за счет мостиковой функции дицианамид-иона, $\text{Cu}(\text{II})$ находится в искаженно-октаэдрическом окружении, координационный узел CuN_6 (рис.1). Комплекс имеет полиядерное слоистое строение за счёт мостиковой функции дицианамид-иона. Изучение зависимости $\mu_{\text{эфф}}(T)$ в диапазоне 2–350 К показало, что между ионами меди(II) при низких температурах наблюдаются обменные взаимодействия ферромагнитного характера (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-53-00006 Бел_а).

- [1] Halcrow M.A. Spin-crossover Materials Properties and Application. – U.K.: J. Wiley&Sons Ltd. 2013. 562 p.
[2] Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 670.

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

¹Никифоров Я.А., ²Ямалетдинов Р.Д.

¹НГУ, Новосибирск, Россия

²ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: y.nikiforov@g.nsu.ru

Хорошо известно, что модификация углеродной решетки графена может изменять ряд механических, тепловых и электронных свойств таких материалов. В частности, добавление атомов фтора имеет перспективное применение в различных областях, таких как супергидрофобные материалы, органическая электроника, датчики, разделение и хранение газов, смазочные материалы и т.д.

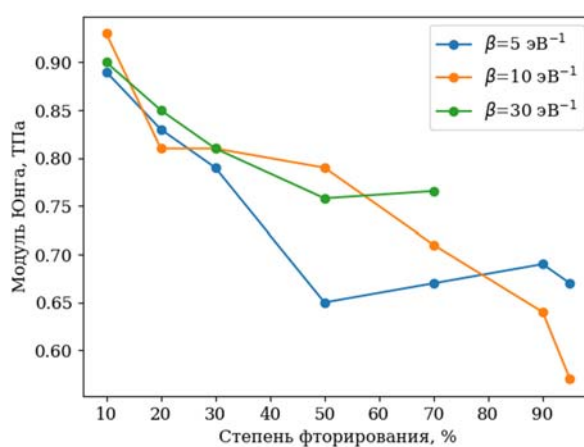


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга от степени фторирования при разной степени упорядоченности (для «армчейр» направления)

В данной работе были исследованы механические свойства фторированного графена при разной степени фторирования и упорядоченности структуры. Для генерации структур фторграфена был использован алгоритм [1], полученный из результатов анализа большого количества данных DFT энергий фрагментов фторированного графена. Базируясь на анализе данных моделирования МД (ReaxFF) показана анизотропия свойств, выявлена заметная зависимость модуля Юнга, неравномерное изменение коэффициента Пуассона и ряда других характеристик от доли фтора в структуре и упорядоченности образующихся фрагментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-60012).

[1] Yamaletdinov, R. D., Nikiforov, Y. A., Bulusheva, L. G. & Okotrub, A. V. Fluorine patterning of graphene: Effects of fluorine content and temperature.// arXiv: 2007.14765. (2020).

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВКЛЮЧЕНИЯ ФТОРИДОВ ГРАФИТА С N₂O₄ (NO₂)

^{1,2}Пинаков Д.В., ¹Макотченко В.Г., ¹Чехова Г.Н., ^{1,2}Шубин Ю.В.,
^{1,2}Плюснин П.Е., ¹Шелудченков А.А., ^{1,2}Окотруб А.В., ^{1,2}Буллушева Л.Г.
¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
²НГУ, Новосибирск, Россия
e-mail: pinakov@niic.nsc.ru

Возможность замены в соединении включения C₄F·0.46ClF₃ внедрённого «гостя» ClF₃ на тетраоксид диазота была показана ранее [1]. Нами проведены синтезы по замене ацетонитрила на N₂O₄ в ряду соединений включения на основе матриц разной степени фторирования C₂F_x·yCH₃CN ($x = 0.89–0.18$, $y = 0.138–0.034$). Продукты синтеза и их прогрева (180–200 °С) для удаления интеркалированного N₂O₄ [1] изучены методами ИК-, КРС-спектроскопии, РФА, DTG. Сохранение полос поглощения (ПП) матрицы C₂F_x (1230–1220, 1120–1070 см⁻¹), отсутствие характеристичных ПП ацетонитрила (2293, 2253 см⁻¹) и появление новых ПП в областях 1700, 1400, 700 и 500 см⁻¹ в ИК-спектрах (Рис. 1) свидетельствовали о замене CH₃CN на N₂O₄. В КРС-спектрах наблюдались в виде «плеча» полосы D' при 1600–1606 см⁻¹.

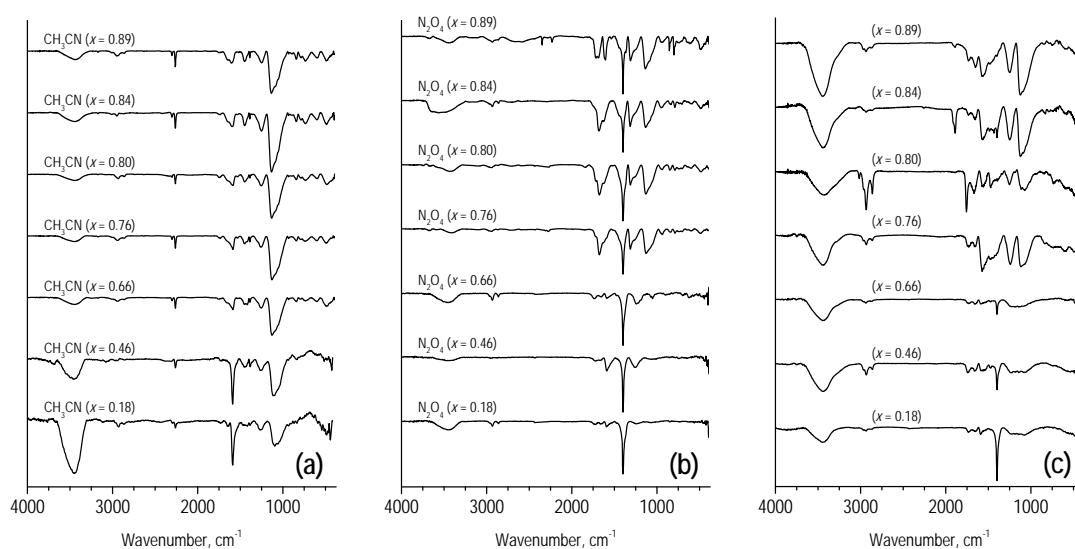


Рис. 1. ИК-спектры исходных соединений с ацетонитрилом (а), соответствующих (по x) продуктов синтеза с тетраоксидом диазота (б) и их отжига при 180–200 °С (с).

Согласно DTG-исследованиям, на первой стадии разложения продуктов синтеза (180–200 °С) потери массы составляют 12–20 %. Значения периодов идентичности I_c по мере уменьшения содержания фтора у продуктов синтеза уменьшаются с 15.5 до 14.9 Å. Для всех прогретых образцов на дифрактограммах фиксируются в основном межплоскостные расстояния 6.06–6.11 Å – значения, характерные для C₂F, не содержащего интеркаланта. Для высокофторированных образцов ($x = 0.89–0.80$) рассчитанные значения I_c в предположении внедрения молекул N₂O₄ на 1–2 Å превышают экспериментальные I_c , для молекул NO₂ – на 0.1–0.2 Å.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-19073).

[1] Назаров А.С., Антимонов А.Ф., Яковлев И.И. // ЖНХ. 1981. Т. 26, № 12. С. 3269–3274.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ TERGITOL NP-4

Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: tatyana.p@niic.nsc.ru

Гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) является синтетическим аналогом минеральной составляющей костной ткани и широко применяется в медицине для получения биоматериалов и покрытий для металлических имплантатов. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются как для ограничения роста и стабилизации частиц ГА при контролируемом осаждении из водных растворов, так и в качестве мицеллообразующих ПАВ при синтезе в обратных мицеллах и микроэмульсиях. Цель данной работы заключалась в разработке методики получения стабильных органоэмульсий наночастиц ГА в обратных мицеллах оксиэтилированного ПАВ – Tergitol NP-4, их характеристики и электрофоретическом концентрировании.

Методом фотон-корреляционной спектроскопии (ФКС) в рамках моно- и полимодального анализа автокорреляционной функции исследовано образование наночастиц ГА в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане. Для более детального исследования распределения частиц по размерам использовали *z*- и *n*-усредненные значения гидродинамического диаметра (соответственно d_{hz} и d_{hn}).

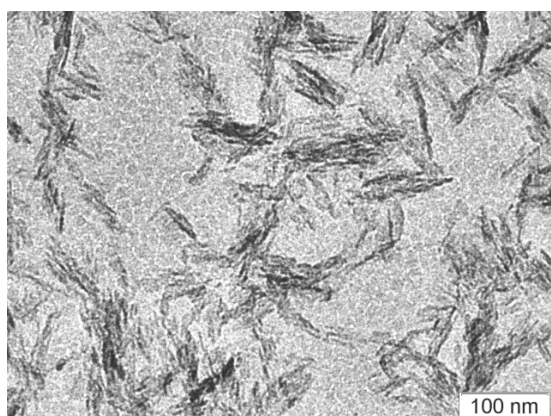


Рис. 1. ПЭМ – изображение наночастиц ГА в разбавленном *n*-гептаном электрофоретическом концентрате

Мицеллярный синтез наночастиц ГА протекает в водных ядрах обратных мицелл Tergitol NP-4. Исследованы емкостные (солюбилизационная емкость V_s/V_o) и размерные (d_{hz}) характеристики, и найдены оптимальные по составу и размеру мицеллярные растворы реагентов ($V_s/V_o = 1.0\text{--}3.0$ об. %, $d_{hz} = 10\text{--}22$ нм). В качестве реагентов использовали растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, H_3PO_4 и NH_3 .

Получены стабильные органоэмульсии ГА ($V_s/V_o = 2.0\text{--}3.0$ об. %), проведено электрофоретическое концентрирование в присутствии анионного ПАВ – NaAOT и достигнуто отделение наночастиц ГА от избытка мицелл, побочных продуктов синтеза и крупных (> 300 нм) частиц ГА. Полученный жидкий электрофоретический концентрат ГА растворяется и длительное время устойчив в *n*-декане, *n*-гептане, изопропиловом спирте.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 1.) форма наночастиц ГА вытянутая (длина 40–80 нм, толщина 5–20 нм), что хорошо согласуется с d_{hn} , определенным методом ФКС. Наночастицы ГА положительно заряжены, их ζ -потенциал изменялся от 10 до 42 мВ в зависимости от типа ПАВ и растворителя. ИК спектры порошков ГА, выделенных из органоэмульсий Tergitol NP-4, содержат все типичные полосы поглощения структурных элементов ГА. По данным EDX-анализа среднее атомное соотношение Ca/P (1.64) соответствует расчетному значению (1.66).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00511).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМИЦЕЛЛЯРНОГО ОБМЕНА ПРИ ЭМУЛЬСИОННОМ СИНТЕЗЕ ОРГАНОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ЗОЛОТА

Подлипская Т.Ю., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: tatyana.p@niic.nsc.ru

Эмульсионный синтез органоzeлей наночастиц серебра и золота с последующим электрофоретическим концентрированием сочетает в себе высокую производительность и малый размер синтезируемых наночастиц (5-10 нм) с узким распределением по размерам [1, 2]. Эмульсии в отличие от микроэмульсий являются термодинамически неустойчивыми системами, водные капли в которых имеют микронные размеры. Однако в случае стабилизации эмульсий мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) микронные капельки водной фазы сосуществуют с «набухшими» обратными мицеллами нанометрового размера.

Цель данной работы заключалась в исследовании межмицеллярного обмена по реакции восстановления серебра и золота при стабилизации эмульсий анионным АОТ (слабый эмульгатор), оксиэтилированным ПАВ Tergitol NP-4 (эмульгатор средней силы) и неионным «классическим» Span-80 (сильный эмульгатор).

Для моделирования реакции восстановления через межмицеллярный обмен использовали квадратную стеклянную ячейку размером $4.5 \times 4.5 \times 4.5$ см³ с двумя небольшими пластиковыми емкостями (около 250 мкл) в противоположных углах. В одну емкость помещали 200 мкл раствора AgNO₃ (или H[AuCl₄]), в другую – 200 мкл раствора гидразина, затем ячейку аккуратно заполняли раствором ПАВ; органическую фазу перемешивали (300 об/мин) в течение 1-7 часов.

Скорость реакции в модельных системах существенно уменьшается по сравнению с эмульсионным синтезом за счет пространственного разделения водных «капель» с реагентами, что позволяет исследовать протекание реакций восстановления серебра и золота спектрофотометрически по полосам плазмонного поглощения. Содержание водной псевдофазы в органических растворах определяли методом ИК Фурье спектроскопии по полосе валентных колебаний воды, а размер образующихся наночастиц серебра и золота - фотон-корреляционной спектроскопией. Таким образом, на основании полученных данных было показано:

1. для всех исследуемых эмульгаторов межмицеллярный обмен реагентами играет определяющую роль в процессе эмульсионного синтеза стабильных органоzeлей наночастиц;
2. полнота и скорость протекания реакции восстановления за счет межмицеллярного обмена реагентами зависит от типа и концентрации восстанавливаемого иона металла (Ag⁺, AuCl₄⁻), концентрации восстановителя, гидродинамического диаметра обратных мицелл, объемного содержания водной псевдофазы и типа ПАВ-стабилизатора (ионный – АОТ, неионный – Span 80 и неионный оксиэтилированный – Tergitol NP-4).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00017).

[1] Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G. et al // Langmuir. 2018. V. 34. N. 8. P. 2815-2822.
[2] Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Демидова М. Г. и др. // Коллоидн. журн. 2019. Т. 81. №. 4. С. 532-540.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ СЛОЖНООКСИДНЫХ МОЛИБДАТОВ: РАСЧЕТ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

Политов Б.В., Кожевников В.Л.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: politoffboris@yandex.com

Как известно, создание и коммерциализация среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ) являются на сегодняшний день актуальными задачами науки и техники [1]. Важным компонентом СТ ТОТЭ является анод – на нём происходит расщепление молекул водорода/топлива с образованием воды. Перспективными материалами анодов являются сложнооксидные соединения Sr_2MeMoO_6 , где Me – 3d-металл. Следует отметить, что многочисленные экспериментальные исследования анодных характеристик молибдатов Sr_2MeMoO_6 как правило упускают из вида анализ фундаментальных свойств конкретных материалов. Так, сопоставление литературных данных по проводимости [2] показывает, что природа 3d-металла очень сильно влияет на электропроводность оксидов Sr_2MeMoO_6 . При этом сам характер зависимости существенно немонокотонный. Тем не менее, теоретическое понимание причин, обуславливающих подобные особенности функциональных свойств исследуемых оксидов, пока еще недостаточно изучено. Кроме того, весьма противоречивы данные о концентрации кислородных вакансий и их влиянии на электронный транспорт молибдатов.

Поэтому, в рамках настоящего исследования была поставлена цель изучить электронную, кристаллическую и дефектную структуру сложнооксидных молибдатов стронция, содержащих в своем составе переходные металлы – V, Cr, Mn, Fe, Co и Ni.

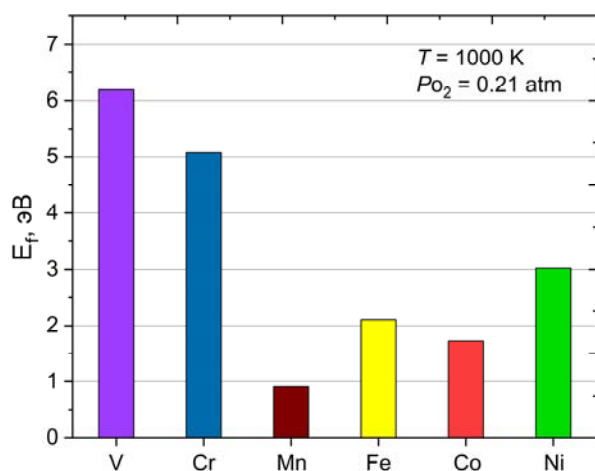


Рис. 1. Характерные энергии образования кислородных вакансий в сложнооксидных молибдатах Sr_2MeMoO_6 , в зависимости от природы 3d-металла при температуре $T = 1000$ К и парциальном давлении кислорода (P_{O_2}) 0.21 атм

В качестве основного подхода к исследованию был использован метод теории функционала электронной плотности, реализованный в программном комплексе VASP. В ходе проделанной работы установлено влияние природы 3d-металла на электронную структуру рассматриваемых оксидов, а также определены характерные энергии образования кислородных вакансий (E_f), соответствующие результаты приведены на рис. 1. Показано, что в зависимости от числа d-электронов энергетика дефектообразования для различных молибдатов может варьироваться в интервале до 5 эВ. Полученные данные коррелируют с характерным магнитным моментом на ионах 3d-элементов.

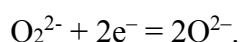
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90173).

- [1] Nikdalila Radenahmad et al // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. V. 119. P. 109560.
[2] Nicholas B. Childs et al // Journal of applied physics. 2013. V. 113. P. 243506.

АМОΡФНЫЕ ПОЛИСУЛЬФИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ VI ГРУППЫ

¹Полтарак, А.А., ¹Артемкина, С.Б., ¹Федоренко А.Д.,
²Еняшин А.Н., ¹Грайфер Е.В., ¹Федоров В.Е.
¹ИHX CO PАН, Новосибирск, Россия
²ИХТТ УрО PАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: poltarak.na@niic.nsc.ru

Полихалькогениды переходных металлов представлены огромным множеством соединений, различающихся химическим составом, строением и свойствами. Отличительной их особенностью является наличие дихалькогенидных групп Q_2^{2-} ($Q = S, Se$) – «электронных резервуаров», которые способны вступать в обратимую окислительно-восстановительную реакцию:



Это позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных электродных материалов в перезаряжаемых батареях [1].

Значительную часть полихалькогенидов можно получить и в кристаллической, и в аморфной форме. Однако есть примеры соединений, существующих только в аморфном состоянии (например, хром, молибден и вольфрам образуют только аморфные полисульфиды). К аморфным полихалькогенидам проявляется большой интерес, связанный, в частности, с тем, что свойства соединений данного класса нередко существенно отличаются от свойств кристаллических халькогенидов. Кроме того, для многих из них характерны составы с большим содержанием серы, что также является привлекательной особенностью.

В нашей работе мы сосредоточили внимание на двух полисульфидах: MoS_5 и WS_5 , которые образуются при взаимодействии карбонила соответствующего металла с избытком серы в органическом растворителе [2]. Оптимизировав методику синтеза, мы получили и охарактеризовали данные вещества различными физико-химическими методами, и на основании полученных данных предложили их структурные модели [3]. Кроме того, было изучено влияние условий синтеза на размер образующихся частиц полисульфидов, что будет использовано при получении коллоидных дисперсий данных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-20006).

- [1] Grayfer, E.D., et al. Anionic Redox Chemistry in Polysulfide Electrode Materials for Rechargeable Batteries. // ChemSusChem - 2017. - V. 10. - N.24. - P. 4805–4811.
[2] Rice, D.A., et al. Novel low-temperature route to known (MnS and FeS_2) and new (CrS_3 , MoS_4 and WS_5) transition-metal sulfides. // J. Mater. Chem. - 1992. - V. 2. - N.8. - P. 895.
[3] Artemkina, S.B. et al. Revealing the Flexible 1D Primary and Globular Secondary Structures of Sulfur Rich Amorphous Transition Metal Polysulfides. // ChemNanoMat - 2019. - V. 5. - N.12. - P. 1488–1497.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ХАЛЬКОГАЛОГЕНИДОВ Ti И Ta

^{1,2}Полтарак П.А., ^{1,2}Комаров В.Ю., ^{1,2}Артемкина С.Б., ¹Федоров В.Е.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

e-mail: poltarak_pa@mail.ru

Халькогалогениды переходных металлов являются важным классом неорганических соединений благодаря необычным свойствам кристаллической структуры (образуют кластерные, квазиодномерные и квазидвумерные соединения). Кластерные халькогалогениды являются предшественниками для синтеза многих молекулярных и ионных соединений; низкоразмерные халькогалогениды интересны анизотропией физических свойств. В этой работе обсуждаются подходы к синтезу и кристаллические структуры халькогалогенидов титана и тантала.

Взаимодействием TaSe₂ и CCl₄ в вакуумированной стеклянной ампуле были получены кристаллы соединения (TaSe₄)₂TaCl₆, структура которого (рис. 1а) состоит из бесконечных катионных цепей {TaSe₄}^{+0,5∞} и дискретных анионов [TaCl₆]⁻. Данное соединения является квазиодномерным и изоструктурно полученному ранее (TaSe₄)₂TaBr₆.

Взаимодействием титана, селена и иода в вакуумированной стеклянной ампуле был получен Ti₄Se₉I₆, структура которого построена на полядерном фрагменте {Ti₄Se₉}, ранее неизвестном для титана (рис. 1б). Данное соединение тоже является квазиодномерным и по уровню связности ковалентного каркаса находится между молекулярными Ta₄S₉Br₈, Ta₄Se₉I₈ и квазидвумерным V₄S₉Br₄. В Ti₄Se₉I₆ все атомы титана имеют степень окисления +4, это предполагает отсутствие связи металл - металл, что согласуется с межатомными расстояниями (3.426–3.494Å) [1].

Взаимодействием TiSe₂, SeO₂ и I₂ в вакуумированной кварцевой ампуле были получены Ti₄OSe₈I₆ и Ti₄OSe₉I₄ (рис. 1в и 1г соответственно), структуры которых построены на полядерном фрагменте {Ti₄OSe₈}. Соединения имеют молекулярную и квазиодномерную структуру соответственно. В обоих соединениях титан находится в степени окисления +4, что предполагает отсутствие связей металл–металл.

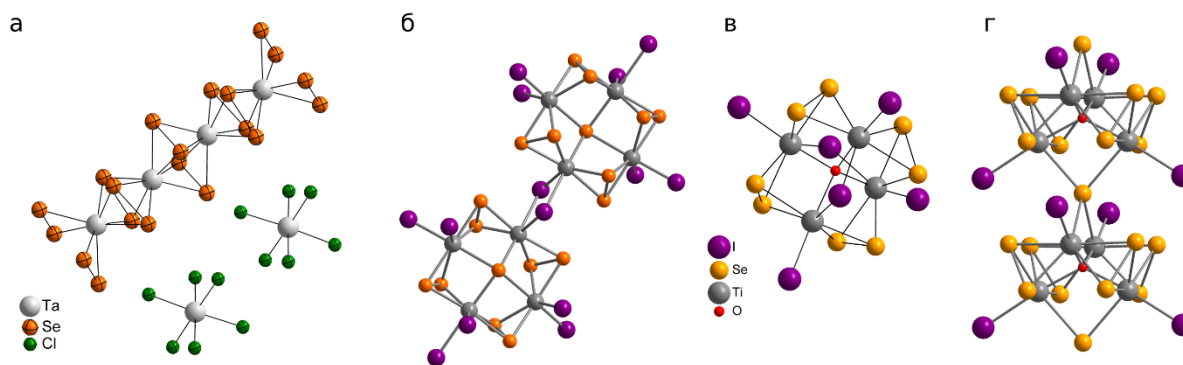


Рис 1. Структуры (TaSe₄)₂TaCl₆ (а), Ti₄Se₉I₆ (б), Ti₄OSe₈I₆ (в) и Ti₄OSe₉I₄ (г).

[1]. Poltarak P. A. et al. First titanium square fragment {Ti₄(μ₄-Se)(μ₂-Se₂)₄} in its selenoiodide: Synthesis and structure of Ti₄Se₉I₆ //Inorganica Chimica Acta. – 2019. – Т. 488. – С. 285-291. doi: 10.1016/j.ica.2019.01.037

КРАСНЫЙ СДВИГ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$

^{1,2}Зайцева Н.А., ¹Бакланова И.В., ¹Онуфриева Т.А., ¹Ротермель М.В., ¹Красненко Т.И.

¹ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² УГГУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: natalzay@yandex.ru

Одним из востребованных люминофоров зеленого свечения является ортосиликат цинка, допированный марганцем $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$. Его люминесцентные свойства обусловлены электронным переходом ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в ионах Mn^{2+} . С ростом x наблюдается сдвиг пика эмиссии в сторону более длинных волн - «красный сдвиг». Причиной этого явления могут быть либо обменные взаимодействия в парах Mn-Mn, либо увеличение силы кристаллического поля ионов Mn^{2+} , либо перераспределение марганца по двум неэквивалентным позициям Zn(1) и Zn(2) в структуре матрицы Zn_2SiO_4 .

Серия образцов из области твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ с содержанием ионов марганца $x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.13, 0.15, 0.18, 0.2$ была синтезирована твердофазным методом из оксидов ZnO, Mn_2O_3 , SiO_2 . Смесь оксидов отжигали ступенчато от 800 до 1330–1400 °С с шагом 100–200 °С и выдержкой в течение 10 часов при каждой температуре. Фазовый состав образцов определяли методом РФА (дифрактометр Shimadzu XRD 7000 maxima, база порошковых стандартов PDF2, ICDD USA, release 2009). Исследование люминесценции проводили с помощью флуориметра Varian Cary Eclipse (ксеноновая лампа 75 kW), длина возбуждающей волны $\lambda_{ex} = 260$ nm.

Интенсивность люминесценции $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ растет с ростом содержания марганца до $x = 0.13$, затем наблюдается тушение люминесценции, связанное с переходом части ионов Mn^{2+} в Mn^{3+} и возникновением вакансий в цинковой подрешетке [1].

Спектры всех составов $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ($0.01 \leq x \leq 0.20$) хорошо описываются суперпозицией двух гауссиан, соответствующих полосам излучения ионов $Mn^{2+}/Zn(1)$ и $Mn^{2+}/Zn(2)$ (рис. 1).

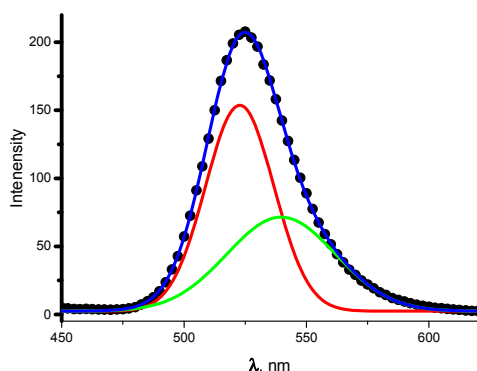


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции $Zn_{1.98}Mn_{0.02}SiO_4$.

Символы соответствуют экспериментальным точкам, сплошными линиями показаны суммарная огибающая и гауссовы составляющие, соответствующие свечению разных центров

В области концентрационного разгорания люминесценции соотношение площадей гауссиан $S_1:S_2$ равно 1.34 для $x = 0.01$ и 1.27 для $x = 0.13$, то есть с ростом концентрации марганца заполнение позиций Zn(2) и Zn(1) становится более равномерным, хотя Zn(1) остается предпочтительной. В области концентрационного тушения люминесценции соотношение площадей гауссиан $S_1:S_2$ растет до 1.58 для $x = 0.20$, что может быть связано с преимущественным окислением Mn^{2+} в позициях Zn(2). Обе гауссианы с ростом x смещаются в область длинных волн, следовательно, параметры кристаллического поля меняются для обеих позиций Zn(2) и Zn(1).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00189).

**ДИСУЛЬФИД ВАНАДИЯ,
ПОЛУЧЕННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ
КОМПЛЕКСА $[V_2S_4(Bu_2NCS_2)_4]$**

Столярова С.Г., Фоменко Я. С., Гушин А.Л.,
Соколов М. Н., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: stolyarova@niic.nsc.ru

Слоистые сульфиды ванадия (II, IV) обладают высокой теоретической удельной емкостью, что делает их перспективными материалами для анодов литий- и натрий-ионных аккумуляторов [1]. Использование чистых сульфидов может приводить к их деградации при долговременном циклировании в аккумуляторе. Использование проводящей добавки или углеродной компоненты позволяет увеличить проводимость материала и стабильность при повторяющихся циклах электрохимической интеркаляции/де-интеркаляции. Комплексы типа $[V_2S_4(RCS_2)_4]$ представляют интерес как прекурсоры для получения сульфидов ванадия VS_2 и VS [2], а углеродные лиганды могут служить источником углеродной компоненты. Термическое разложение комплекса может приводить к одностадийному образованию гибридного материала VS_x /углерод.

В работе был исследован комплекс $[V_2S_4(Bu_2NCS_2)_4]$, который был получен при пропускании тока сероводорода через бензольный раствор $[VO(Bu_2NCS_2)_3]$. Исследование термического разложения комплекса проводили *in situ* методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при энергии фотоэлектронов 830 эВ на Русско-Германском канале Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II). Для исследования на чистую кремниевую подложку или пиролитический графит наносили этанольную суспензию $[V_2S_4(Bu_2NCS_2)_4]$. Высушенные образцы отжигали в камере спектрометра при температуре 450 и 1000 °С и измеряли РФЭС спектры. Показано, что при термическом разложении комплекса образуется VS_2 и аморфный углерод, который не удаляется даже при температуре 1000 °С. При температуре 1000 °С в образце, нанесенном на пиролитический графит, часть ванадия восстанавливается до карбида.

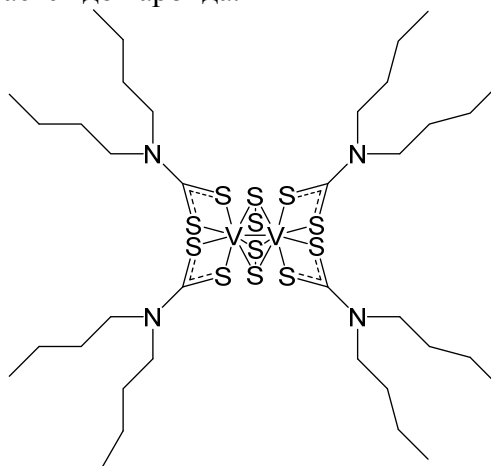


Рис. 1. Структура комплекса $[V_2S_4(Bu_2NCS_2)_4]$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №16-13-009).

[1] Liu, J. Z., & Guo, P. F. // *J. Inorg. Mater.* 2015. N. 30. I.12. P. 1339-1344.

[2] Fomenko, I.S., Gushchin, A.L., Nadolnny, V.A., Efimov, N.N., Laricheva, Y.A., Sokolov, M.N. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018. N. 25. P. 2965-2971.

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОСVD ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ДЛЯ ДОПИРОВАНИЯ ЭМИССИОННЫХ ПЛЁНОК MgO

^{1,2}Стручевская А.Ю., ²Жерикова К.В., ²Викулова Е.С., ^{1,2}Куратьева Н.В.,
³Забуслаев С.В., ^{1,2}Макаренко А.М., ²Трубин С.В.

¹НГУ, Новосибирск, Россия

²ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

³АО «Катод», Новосибирск, Россия

e-mail: alexandra.strusha@yandex.ru

Материалы с высокой эмиссией востребованы во многих областях практического применения: от электронных умножителей и фотоумножителей (важные элементы большинства высокоточных приборов) до плазменных дисплеев. Из всех материалов с улучшенными функциональными свойствами наиболее перспективным является оксид магния как относительно стабильное вещество, обеспечивающее требуемую степень электронного усиления. Однако поверхность MgO, являющегося диэлектриком, при бомбардировке электронным пучком заряжается и её потенциал изменяется, что приводит к снижению эффективности вторичной эмиссии. Для стекания положительного заряда, который возникает в процессе использования устройства, мы предлагаем использовать допирующие оксиды Zr(IV), Ce(IV) и Y(III), которые, как предполагается, обеспечат резистивную проводимость приповерхностного слоя.

Подходящим методом получения таких многокомпонентных пленок является химическое осаждение из газовой фазы с использованием металлоорганических комплексов (МОСVD). Очевидно, что при использовании этого метода для получения многокомпонентных материалов термическая совместимость, то есть пересекающиеся температурные диапазоны разложения, становится ключевым требованием к используемым прекурсорам. В качестве комплементарных прекурсоров магния были выбраны однолигандные *тетраakis*- β -дикетонаты Zr(IV) и Ce(IV) и *трис*-дипивалоилметанаты (dpm) Y(III) с {O,N}- и {N,N}-лигандами. Кроме того, выбранные комплексы доступны в синтетическом плане, стабильны при хранении, имеют достаточно высокую летучесть. В случае иттрия выбор разнолигандных комплексов обусловлен тем, что однолигандные β -дикетонаты иттрия нестабильны и при долгом хранении на воздухе координируют молекулы воды. Также Y(dpm)₃ склонен образовывать ассоциаты в газовой фазе [1]. Эти соединения были синтезированы, очищены и охарактеризованы РСА, РФА, ТГ/ДТА, СНН и ИК-спектроскопией для подтверждения их химической и фазовой чистоты. Методами термогравиметрии и тензиметрии впервые было исследовано термическое поведение комплексов церия и иттрия в конденсированной фазе, получены температурные зависимости давления насыщенных паров и рассчитаны термодинамические характеристики процесса сублимации.

Были проведены проверочные эксперименты по нанесению пленок Mg-Me-O (Me = Zr, Ce, Y) на плоские кремниевые подложки, с использованием LP-МОСVD реактора проточного типа при температуре осаждения 450 °С. В качестве источника оксида магния использовали Mg(tmEDA)(dpm)₂ (tmEDA - тетраметилэтилендиамин) при температуре испарителя 110 °С (P_i = 0,021 Торр).

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

[1] Zelenina, L.N. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 8(2). P. 1157 – 1165.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛЕСНОЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗАКАЛКИ

¹Рахадиллов Б.К., ^{1,2}Табиева Е.Е., ²Уазырханова Г.К., ¹Байжан Д.
¹ВКГУ им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан
²ВКГТУ им. Д.Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан
 e-mail: erkezhan.tabieva@mail.ru

Детали машин должны обладать определенным сочетанием характеристик прочности и пластичности, обеспечивающим возможность их эксплуатации при воздействии динамических и усталостных нагрузок. Решением этой проблемы является использование упрочнения рабочих поверхностей, например, электролитно-плазменной поверхностной закалкой (ЭППЗ) [1-2]. ЭППЗ позволяет повысить износостойкость и срок службы деталей, в то же время физико-химическое состояние и структура стали во внутренних слоях не меняется. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование трибологических характеристик колесной стали после ЭППЗ.

Электролитно-плазменную поверхностную закалку (ЭППЗ) осуществляли в катодном режиме на установке электролитно-плазменной обработки в НИЦ «Инженерия поверхности и трибология» при ВКГУ им.С. Аманжолова [3]. Трибологические испытания на трение скольжения проводили на трибометре ТНТ-S-VE-0000 с использованием стандартной методики «шар-диск» (международные стандарты ASTM G 133-95 и ASTM G 99). В качестве контртела использовали шарик диаметром 6.0 мм, из сертифицированного материала – Al₂O₃. Испытания проводили при нагрузке 1 Н и линейной скорости 2 см/с, радиусом кривизны износа 5 мм, путь трения составлял 31.4 м.

Для исследования была выбрана колесная сталь марки 2 применяемая для изготовления железнодорожных колесных пар. Образцы стали вырезались из бандажа железнодорожного колеса в виде параллелепипеда размером 15×15×10 мм³. При малых оборотах резания и низкой нагрузке образец не испытывает деформации и термического воздействия. Согласно ГОСТ 398-96 химический состав стали, %: С – 0.57-0.65; Mn – 0.50-0.90; Si – 0.22-0.45; V – не более 0.10; S – не более 0.030; P – не более 0.035. Процесс осуществлялся при следующих параметрах: состав электролита (% , массовая): 10% карбамид (NH₂)₂CO + 20 % карбонат натрия Na₂CO₃+70% вода, время обработки 2 сек, T_{max} = 850-900 °C; U= 320 V; I=40 A [4].

Результаты проведенных исследований:

- установлено, что после ЭППЗ формируется модифицированный слой толщиной 1000-1500 мкм, состоящий из мелкодисперсного мартенсита и карбидов специального типа M₂₃C₆;
- интенсивность изнашивания после ЭППЗ уменьшается в 2 раза по сравнению с исходным состоянием, тогда как значения микротвердости данного закаленного поверхностного слоя повысились в ~ 3 раза по сравнению с матрицей стали.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК (грант № BR 05236748).

- [1] Rakhadilov B., Zhurerova L., Pavlov A. // Materials Science and Engineering. 2016. №142. P.1-7.
 [2] Wang L., Pyzalla A., Stadlbauer W. // J. Mat. and Engineering. 2003. №A 359. P.31-43.
 [3] Скаков М.К., Рахадиллов Б.К., Зарва Д.Б., Гулькин А.В. Установка электролитно-плазменной обработки //Инновационный патент на изобретение Республики Казахстан: МПК C255F 7/00 - № 29978 / Опубл. 15.06.2015, Бюл. № 6.
 [4] Tabieva E., Zhurerova L., Baizhan D.// Key Engineering Materials. 2020. №839. P.57-62.

МЕМБРАНЫ СО СМЕШАННОЙ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

^{1,2}Тарутина Л.Р., ^{1,2}Лягаева Ю.Г., ¹Вдовин Г.К., ¹Медведев Д.А.

¹ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²УрФУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: hakimovaliana@rambler.ru

Высокие энергетические затраты при получении кислорода традиционными методами являются актуальной проблемой на сегодняшний день. Применение мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью может рассматриваться в качестве альтернативного способа получения кислорода. Наиболее привлекательные материалы, демонстрирующие смешанную ионно-электронную проводимость, имеют структуру $A^{+2}B^{+4}O_3$, модифицированную одним или несколькими 3d элементами. Например, допирование перовскита $BaZrO_3$ переходным элементом (Fe^{3+}) в В-подрешетку приводит к образованию дополнительных кислородных вакансий, увеличивая при этом уровни электронной и ионной проводимостей. Эти сложные оксиды смогут обеспечить хорошую химическую стабильность и высокий уровень кислородной проницаемости.

Данная работа посвящена получению и исследованию нового смешанного ионно-электронного проводника на основе цирконата бария, допированного железом. Сложный оксид состава $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ получали методом цитрат-нитратного сжигания. Синтез проводили двухстадийно: при 1050 °С (5 ч) и при 1100 °С (5 ч). Аттестацию фазового состава проводили методом рентгеновской дифракции на керамическом образце, сформированном методом прессования и последующего спекания при 1350 °С (5 ч). Кислородная нестехиометрия была исследована при помощи термогравиметрии. Для оценки термического расширения образца в рабочем диапазоне температур использовали дилатометрию. Четырехзондовым методом были исследованы температурные зависимости общей проводимости. Важной характеристикой для смешанных ионно-электронных проводников является величина амбиполярной проводимости,

которая была исследована при измерениях проводимости в средах с различными pO_2 . Мембраны толщиной 150 мкм, полученные методом прокатки и спеченные при 1200 °С, аттестовывали методом растровой электронной микроскопии. Измерения кислородной проницаемости мембраны $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ проводили в гальваностатическом режиме методом электрохимического натекания кислорода (метод Вагнера) при 750–850 °С.

Полученные керамические образцы имеют однофазную кубическую структуру. Результаты термогравиметрии демонстрируют увеличение кислородной нестехиометрии за счет частичного восстановления железа. Термические коэффициенты линейного расширения составили $14.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T \leq 460 \text{ °C}$ и $17.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T \geq 460 \text{ °C}$. Поток кислорода и удельная кислородная проницаемость мембраны, которые увеличиваются с ростом градиента pO_2 и температуры, составляют $0.1 \text{ мл мин}^{-2} \text{ см}^{-2}$ и $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ мл мин}^{-2} \text{ см}^{-1}$ (при 850 °С и $\log \frac{pO_2'}{pO_2''} = 1$) соответственно. Энергии активации

этих процессов составляют 0.59 и 0.64 эВ, соответственно. Амбиполярная проводимость, полученная при измерениях методом Вагнера, имеет величины близкие к значениям, рассчитанным для четырехзондового метода. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что новые синтезированные материалы на основе $BaFe_{0.7}Zr_{0.2}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ являются перспективными кандидатами для применения их в качестве мембран со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента, проект № МК-1654.2019.3.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА СВОЙСТВА $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ СО СТРУКТУРОЙ ХАНТИТА

¹Гудим И.А., ²Титова В.Р.

¹Институт Физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

²Сибирский Федеральный Университет,

Институт Инженерной Физики и Радиоэлектроники, Красноярск, Россия

e-mail: bb1995@mail.ru

Целью данной работы является выращивание монокристаллов $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута.

Мы обнаружили области стабильности этих кристаллов и определили соотношения компонентов расплава-раствора методом прямого фазового зондирования.

Использовались методы спонтанного роста и групповое выращивание на затравках. Проведены рентгеноструктурные исследования [1]. Показано, что при комнатной температуре кристалл $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ имеет структуру типа хантита с пространственной группой симметрии $P3_121$ [2].

Для роста кристаллов $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ был выбран следующий раствор-расплав:

89 % вес. $[\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + 3 \text{Li}_2\text{O}_3 + 2\text{B}_2\text{O}_3 + 0.1 \text{Nd}_2\text{O}_3]$ + 11 % вес. $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$.

Раствор-расплав массой 150 г готовился при $T = 1000^\circ\text{C}$ в платиновом цилиндрическом тигле сплавлением смеси окислов $[\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3, \text{B}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3, \text{Sc}_2\text{O}_3]$

в соотношении, определяемом выше приведённой формулой.

Температура насыщения уточнялась в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$ в условиях спонтанного роста. Для данного раствора-расплава $T_{\text{нас}}$ оказалась равной 980°C . Ширина метастабильной зоны $\Delta T_{\text{мет}} \approx 12^\circ\text{C}$.

Для получения затравок кристаллов $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$ использовался метод ограничения числа затравок зарождением в тонком слое раствора-расплава.

В результате были получены кристаллы размером 5–7 мм.

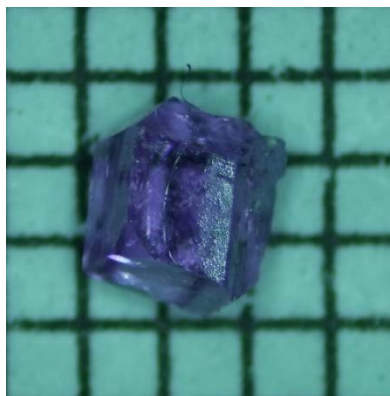


Рис. 1. Выращенный монокристалл $\text{NdSc}_3(\text{BO}_3)_4$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-42-240011).

[1] Звездин А.К. и др. Магнитоэлектрические и магнитоупругие взаимодействия в мультиферроиках $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. – Т. 83. – №. 11. – С. 600-605.

[2] S.A. Klimin, D. Fausti, A. Meetsma, L.N. Bezmaternykh, P.H.M. van Loosdrecht and T.T.M. Palstra, «Evidence for differentiation in the iron-helicoidal chain in $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ », Acta Cryst. (2005). B61, 481-485.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ

¹Трофимов Е.А., ¹Винник Д.А., ^{1,2}Гудкова С.А., ^{1,3}Живулин В.Е.,

¹Зайцева О.В., ¹Жеребцов Д.А., ¹Стариков А.Ю.

¹ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, Россия

²МФТИ, Долгопрудный, Московская область, Россия

³ЮУрГГПУ, Челябинск, Россия

e-mail: tea7510@gmail.com

В последние годы одним из актуальных и активно развивающихся направлений наук о материалах стало направление, связанное с получением и исследованием свойств высокоэнтروпийных систем. В последние годы быстро растёт количество работ, направленных на получение и исследование свойств нитридных, оксидных, боридных высокоэнтропийных систем. Получены результаты, которые интересны не только с точки зрения фундаментальной науки, но и перспективны с точки зрения практического применения в качестве конструкционных и функциональных материалов.

Научная проблема, на решение которой направлены наши исследования – изучение влияния высокой энтропии смешения многокомпонентных ионных систем на возможность образования и стабилизации в таких системах высокоэнтропийных кристаллических твёрдых растворов. В рамках решения этой проблемы, в процессе выполнения проводимых работ изучается возможность образования таких растворов в сложных оксидных системах со структурами магнетоплюмбита и перовскита, а также исследование структуры и свойств таких систем. Высокая энтропия смешения может позволить стабилизировать многокомпонентные кристаллические растворы со структурами магнетоплюмбита и перовскита как для случаев, когда раствор образуют изовалентные атомы, так и для случаев, когда твёрдый раствор образуют атомы с разной валентностью.

Гексаферриты со структурой магнетоплюмбита благодаря своим свойствам получили широкое распространение в различных отраслях науки и техники – в магнитооптике, акустоэлектронике, в устройствах СВЧ диапазона, в устройствах хранения и перезаписи информации высокой плотности. Кристаллические высокоэнтропийные гексаферритные фазы могут стать материалом, который предоставит широкие возможности для плавной подстройки своих свойств в широких пределах за счёт плавного количественного изменения своего состава.

Высокоэнтропийные материалы со структурой перовскита могут обладать интересными с прикладной точки зрения сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами. Также создаваемые материалы могут проявлять сочетание высокой ионной и электронной проводимости. Такие материалы могут найти применение в качестве материалов кислородных мембран, электродов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородных аккумуляторов и катализаторов окисления.

В рамках проводимых исследований большое внимание уделяется экспериментальным работам по получению различными методами фаз интересующего нас типа.

Также, одним из направлений проводимого исследования является комплекс работ по термодинамическому моделированию многокомпонентных оксидных систем, в которых могут образовываться оксидные высокоэнтропийные фазы.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекты № 18-73-10049 и 19-73-10046).

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ $Ln_2SrFe_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy$)

Тугова Е.А., Гусаров В.В.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: katugova@inbox.ru

Перспективным классом керамических материалов из-за многофункциональности физико-химических характеристик, механической и термической устойчивости являются материалы на основе слоистых перовскитоподобных оксидов. Получение материалов на основе слоистых перовскитоподобных железосодержащих оксидов с требуемыми физико-химическими характеристиками базируется на комплексном подходе, первым шагом которого является определение механизмов и условий, приводящих к получению однофазного целевого продукта синтеза и его термической устойчивости. Вместе с тем, исследованию фазовых равновесий в системах $Ln_2O_3 - SrO - Fe_2O_3$ ($Ln = PЗЭ$) посвящено ограниченное число работ. При недостатке сведений о фазовых равновесиях в рассматриваемых системах при получении целевых продуктов синтеза необходимыми являются данные по устойчивости и температурным областям существования соединений, входящих в рассматриваемые системы $Ln_2O_3 - SrO - Fe_2O_3$. Согласно проведенному анализу литературы температуры плавления исследуемых соединений $Ln_2MFe_2O_7$ ($Ln = PЗЭ, M = Ca, Sr, Ba$) практически не определены.

Данная работа направлена на определение влияния природы редкоземельного элемента на термическую устойчивость слоистых перовскитоподобных фаз $Ln_2SrFe_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy$).

Условия проведения твердофазного синтеза рассматриваемых в работе ферритов $Ln_2SrM_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy$), включающие выбор исходных компонентов, режимов термообработки и условий охлаждения, приведены в [1]. Определение температур плавления осуществлялось на предварительно обожженных и проанализированных образцах методом визуально-политермического анализа с использованием высокотемпературного микроскопа.

В таблице сведены результаты определения температур плавления $Ln_2SrFe_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Gd, Dy$). Общей тенденцией ферритов со строением двухслойных фаз Руддлсдена-Поппера является снижение температур плавления в рассматриваемом ряду соединений и инконгруэнтный характер их плавления.

Таблица. Температуры и характер плавления $Ln_2SrFe_2O_7$ ($Ln = La, Nd, Eu, Gd, Dy$)

| Соединение | Температура плавления, °С | Характер плавления |
|-----------------|---------------------------|--------------------|
| $La_2SrFe_2O_7$ | 1840 | Инконгруэнтно |
| $Nd_2SrFe_2O_7$ | 1730 | Инконгруэнтно |
| $Eu_2SrFe_2O_7$ | 1590 [2] | Инконгруэнтно |
| $Gd_2SrFe_2O_7$ | 1580 | Инконгруэнтно |
| $Dy_2SrFe_2O_7$ | ~1500 | Инконгруэнтно |

Полученные в данной работе данные по температурам плавления двухслойных ферритов со строением фаз Руддлсдена-Поппера являются справочным материалом по термической устойчивости и температурным интервалам существования слоистых перовскитоподобных оксидов. Эти сведения необходимы, как при оптимизации режимов синтеза исследуемых фаз, так и прогнозировании путей получения новых или малоизученных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-08-01181 А).

[1] Тугова Е.А. // ЖОХ. 2019. Т. 89. №. 11. С. 1792–1798.

[2] Dřofeník M., Kolar D., Golič L. // J. Less-Com. Met. 1973. V. 30. P. 309–310.

**ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ
КОМПОЗИЦИОННЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
(C₄H₉)₄NBF₄ - Al₂O₃**

¹Улихин А.С., ^{1,2}Уваров Н.Ф., ¹Герасимов К.Б.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

e-mail: a.ulihin@gmail.com

В настоящее время в литературе имеется крайне мало работ, связанных с исследованием транспортных свойств солей четвертичного аммония R₄NX. Недавно было показано, что у соли тетрафторбората тетрабутиламмония Bu₄NBF₄ в области температур 62-161 °С существует ориентационно - разупорядоченная фаза с кубической элементарной ячейкой, которая характеризуется высокой подвижностью анионов BF₄⁻ и высокой анионной проводимостью [1]. В связи с этим представляет собой интерес разработка твердых электролитов на основе этой соли, в частности композиционных твердых электролитов типа Bu₄NBF₄ – Me_xO_y с нанокристаллическими оксидами. Такие электролиты могли бы найти применение в твердотельных электрохимических устройствах. В настоящей работе проведен синтез и исследование проводимости композиционных твердых электролитов Bu₄NBF₄ – γ-Al₂O₃ с добавкой оксида γ-Al₂O₃, обладающего величиной удельной поверхности 200 м²/г.

Композиционные твердые электролиты были синтезированы из предварительно дегидратированных исходных компонентов, которые тщательно перемешивались и выдерживались при T = 160 °С. Из полученных смесей прессовались таблетки с серебряными электродами. Измерения проводились в вакууме в диапазоне температур 30-150 °С на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A. проводимость чистого тетрабутиламмония тетрафторбората достигает максимума при температурах вблизи точки плавления ~ 150 °С, и составляет ~ 5·10⁻⁵ См/см. Введение γ-Al₂O₃ приводит к заметному росту проводимости. Максимальная проводимость наблюдается для композита, содержащего около 50 объемных % γ-Al₂O₃, и достигает значения ~8·10⁻³ См/см, при ~ 145 °С. Более детально информация по транспортным свойствам композитных твердых электролитов будет представлена в докладе.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект № 0301-2020-0001) и частично поддержана проектом РФФИ № 18-29-11054-мк.

[1] Н.Ф. Уваров, А.А. Исакова, Н.В. Булина, К.Б. Герасимов, А.Б. Слободюк, В.Я. Кавун // Электрохимия, 2015. том 51, № 5, С. 564–568.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ MoO_x/C

Фаттахова З.А., Захарова Г.С.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: fattahova.zilara@yandex.ru

Среди неорганических оксидных материалов, которые представляют значительный интерес из-за большого разнообразия состава и структуры важное место занимают оксиды молибдена MoO_x ($2 \leq x \leq 3$). Материалы на основе оксида молибдена находят применение в катализе, химических источниках тока, газосенсорных устройствах, ионоселективных электродах и т.д.

В настоящей работе впервые гидротермальной обработкой водного раствора пероксомолибденовой кислоты и глюкозы с последующим отжигом в инертной атмосфере синтезированы композиты на основе оксида молибдена и углерода различного состава, исследована морфология, текстурные, термические и ионоселективные свойства.

Согласно данным РФА, при молярном соотношении исходных компонентов $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 0.25$ наблюдается формирование продукта на основе орторомбической сингонии MoO_3 (пр. гр. $Pbnm$) с параметрами элементарной ячейки $a = 3.996(2) \text{ \AA}$, $b = 13.861(4) \text{ \AA}$, $c = 3.696(3) \text{ \AA}$, $V = 204.747 \text{ \AA}^3$. Увеличении молярного соотношения $\text{Mo} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 1 : 1$ приводит к образованию композита на основе моноклинной сингонии MoO_2 (пр. гр. $P21/c$) с параметрами элементарной ячейки $a = 5.603(9) \text{ \AA}$, $b = 4.839(5) \text{ \AA}$, $c = 5.628(0) \text{ \AA}$, $\beta = 120.0(8)^\circ$, $V = 130.715 \text{ \AA}^3$. Средний размер кристаллитов MoO_3 и MoO_2 в композитах MoO_x/C рассчитанный по уравнению Шеррера составляет 25 и 11 нм, соответственно. Согласно СЭМ, частицы композита MoO_3/C имеют морфологию ремней шириной 200–900 нм и длиной до 11 мкм. Порошок композита MoO_2/C состоит из сильно агломерированных частиц шарообразной формы размером ~ 130 нм. В спектрах КР соединений MoO_x/C в интервале $90\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются вибрационные моды оксида молибдена. Дополнительный анализ спектров КР позволил идентифицировать углеродную составляющую композитов. Согласно термогравиметрическому анализу, содержание углерода в композитных материалах MoO_3/C , MoO_2/C составляет 1 и 18 вес. %, соответственно. Удельная поверхность композитов MoO_3/C , MoO_2/C равна 3.2 и 126.0 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно. Распределение пор по размерам для MoO_3/C фиксируется в широком диапазоне (преимущественный размер пор ~ 80 нм). Для композита MoO_2/C характерно мономодальное распределение пор с преобладанием мезопор размером ~ 6 нм.

Полученные соединения MoO_3/C и MoO_2/C использовали в качестве электродноактивного вещества для определения pH и ионов щелочных металлов в растворе. Электрод на основе MoO_3/C реагирует на изменение концентрации ионов водорода в интервале $1.4 \leq \text{pH} \leq 4$ с угловым коэффициентом $45 \pm 1 \text{ мВ/pH}$. Электрод с мембраной из композита MoO_2/C реагирует на изменение концентрации ионов водорода в интервале $1.4 \leq \text{pH} \leq 4.9$ с угловым коэффициентом $44 \pm 1 \text{ мВ/pH}$. Исследование катионной функции электрода на основе MoO_3/C по отношению к ионам щелочных металлов проводили в интервале $5.0 \leq \text{pH} \leq 6.0$, где слабо выражена зависимость его потенциала от кислотности среды. Электрод MoO_3/C реагирует на изменение концентрации ионов Li, Na, K, Rb, Cs в интервале $1.0 \leq \text{pCm}^+ \leq 4.0$ с угловым коэффициентом равным 43, 45, 52, 53, $54 \pm 1 \text{ мВ/pCm}^+$, соответственно. Электрод MoO_2/C реагирует на изменение концентрации ионов Li, Na, K, Rb, Cs в интервале $1.0 \leq \text{pCm}^+ \leq 4.0$ с угловым коэффициентом равным 51, 54, 50, 59, $54 \pm 1 \text{ мВ/pCm}^+$, соответственно.

ДИНАМИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНОЙ КОМПЛЕКСНОЙ СОЛИ $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

¹Цветов Н.С., ¹Гостева А.Н., ¹Семушина Ю.П., ²Коссой А.А.

¹ИХТРЭМС ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

²CISP Ltd., Санкт-Петербург, Россия

e-mail: n.tsvetov@ksc.ru

Двойные комплексные соли (ДКС) являются многообещающими прекурсорами для производства различных функциональных материалов с широким спектром применений. Например, катализаторов, фотохромных и люминесцентных материалов, соединения метастабильного состава, интерметаллидов, наноструктурированных сплавов металлов и шпинелей.

Термическое разложение в различных газовых средах – один из наиболее применяемых методов получения функциональных материалов из ДКС. Термолиз ДКС – сложный многоступенчатый процесс, во время которого может происходить одновременно несколько последовательных и параллельных реакций. Для получения необходимого биметаллического продукта термолиза строго определенного состава на строго определенной стадии термического разложения необходимо знать температуру и время выдержки. Их можно определить по кинетическим параметрам.

В данной работе обсуждается кинетика разложения ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ur – мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$). Термолиз проводился с использованием оборудования STA 409 PC Luxx (NETZSCH, Германия, 2009) при трех скоростях нагрева (5, 10 и 20 °C/мин) в интервале температур от 30 до 1000 °C в атмосфере аргона. Навески 10 мг образца помещались в корундовые тигли.

Оценка кинетических параметров производилась с использованием программного обеспечения TSS-ARKS (CISP Ltd., Санкт-Петербург, Россия), модулей ARKS TA и ARKS FK. Установлено, что процесс термолиза в указанном температурном интервале можно разделить на 5 основных стадий. Параметры кинетической модели позволяют удовлетворительно описывать экспериментальные данные.

Исходя из данных STA, были выбраны 5 температур, соответствующих формированию определенных промежуточных продуктов разложения. Был проведен термолиз ДКС в изотермическом режиме при выбранных температурах в печи Nabertherm RT 50-250/11 (Германия, 2013) в токе аргона. Полученные промежуточные продукты термолиза проанализированы с помощью ИК-спектроскопии с использованием спектрометра Nicolet 6700 FT-IR (США, 2010) в интервале частот 4000 – 400 cm^{-1} , а также получены данные рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (Япония, 2008) и базы данных CPDS-ICDD PDF4+ (The International Centre for Diffraction Data, США, 2019). Установлено, что продукты термолиза выше 600 °C содержат металлический кобальт, карбид и оксид хрома (III) и углерод со структурой, соответствующей структуре алмаза, в различных соотношениях.

Полученные в работе данные могут применяться для планирования технологических процессов получения промежуточных продуктов термолиза ДКС $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а также для расширения фундаментальных знаний о процессах термолиза ДКС, типах и кинетических характеристиках отдельных стадий термического разложения таких соединений.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАГЕРМАНАТОВ $Ba_2Gd_2Ge_4O_{13}:Eu^{3+}$

Чванова А.В., Липина О.А., Сурат Л.Л., Чуфаров А.Ю.,
Тютюнник А.П., Зубков В.Г.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: chvanova10_99@mail.ru

Германаты, в строении которых участвуют линейные цепочки $[Ge_4O_{13}]$, продолжающие ряд островных групп $[GeO_4] - [Ge_2O_7] - [Ge_3O_{10}]$, относятся к малочисленной группе соединений. В работе [1] были впервые представлены данные о кристаллической структуре и оптических свойствах тетрагерманата $Ba_2Eu_2Ge_4O_{13}$. Авторы предположили, что интенсивность люминесценции $Ba_2Eu_2Ge_4O_{13}$ может быть увеличена за счет оптимизации состава путем частичной замены Eu^{3+} ионами Y^{3+} , Lu^{3+} , Gd^{3+} , что было осуществлено в данной работе.

Соединения $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ ($x = 0.1-1.0$, $\Delta x = 0.1$) были получены твердофазным методом. Все образцы кристаллизуются в моноклинной сингонии (Пр. гр. $C2/c$, $Z = 4$). Отличительной чертой кристаллической структуры синтезированных германатов является наличие в решетке уникальных зигзагообразных цепочек $[Ge_4O_{13}]$, которые, располагаясь вдоль направления $[001]$, формируют два типа слоев, отличающихся ориентацией германиевокислородных тетраэдров. Центральные тетраэдры тетрагрупп, $Ge(1)O_4$ связаны через общее ребро $O(2)-O(4)$ с искаженными полиэдрами Gd/EuO_7 , в то время как атомы Ba, координированные десятью атомами кислорода, располагаются в пустотах между многогранниками.

Спектры фотолюминесценции $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ ($\lambda_{ex} = 248$ нм либо 394 нм) состоят из линий в оранжево-красной области, обусловленных переходами в ионах Eu^{3+} , а именно ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (577–582 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (582–602 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (602–637 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (637–664 нм) и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (680–710 нм). Поскольку ионы европия занимают в решетке позиции с точечной группой симметрии C_1 , наибольшей интенсивностью обладают полосы, соответствующие электрическому дипольному переходу ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Величина коэффициента асимметрии, равного отношению интегральных интенсивностей линий, $I({}^5D_0 \rightarrow F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) = 4.2$, остается неизменной во всем интервале концентраций. По результатам концентрационных исследований выявлено, что максимальной интенсивностью свечения обладает состав $Ba_2Y_{1.6}Eu_{0.4}Ge_4O_{13}$. Для оценки времени жизни возбужденного 5D_0 состояния было проведено измерение кривых затухания люминесценции при 614 нм (переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Посчитанное время жизни линейно уменьшается с увеличением концентрации Eu^{3+} от 1.32 мс до 1.20 мс. На заключительном этапе работы были исследованы особенности температурного тушения люминесценции образца с наименьшим содержанием допанта, $x = 0.1$, в диапазоне 25–225°C. Обнаружено, что при максимальной температуре интенсивность эмиссии снижается на 47% относительно первоначального значения. Рассчитанная величина энергии активации составила 0.112 эВ.

Полученные результаты спектрально-люминесцентных исследований позволяют говорить о перспективности германатов $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ и возможности их дальнейшего применения в качестве люминофоров красного свечения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-73-00219).

[1] Tyutyunnik A.P., Chufarov A.Yu., Surat L.L. et al. // Mendeleev Communications. 2018. V. 28, P. 661–662.

ЛЮМИНОФОР КОРОТКОВОЛНОВОГО ИК ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ТРИОРТОГЕРМАНАТА $BaY_2Ge_3O_{10}:Tm^{3+}$

Черногузова Д.С., Липина О.А., Сурат Л.Л., Чуфаров А.Ю.,
Бакланова Я.В., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: diana.chernoguzova@mail.ru

В настоящее время лазерным источникам излучения, работающим в ближней и коротковолновой ИК области, уделяется всё большее внимание, в связи с их широким применением в различных областях науки и техники. Одним из таких источников могут выступать лазеры, в которых в качестве активного элемента используются соединения, активированные ионами Tm^{3+} .

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры, люминесцентных и спектрально-кинетических характеристик $BaY_{2-x}Tm_xGe_3O_{10}$ ($x = 0.005-0.4$), полученных твердофазным методом. По данным рентгенографических исследований синтезированные триортогерманаты изоструктурны $BaY_2Ge_3O_{10}$ [1], кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/m$, $Z = 2$. Кристаллическая решетка $BaY_{2-x}Tm_xGe_3O_{10}$ состоит из бесконечных зигзагообразных цепочек, сформированных из октаэдров Y/TmO_6 , которые объединяются друг с другом посредством триортогрупп $[Ge_3O_{10}]^{8-}$, в то время как атомы Ba располагаются в каналах параллельных направлению [100].

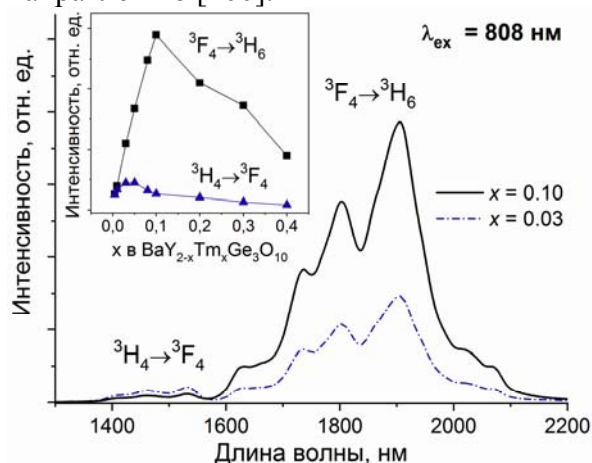


Рис. 1. Спектры люминесценции $BaY_{1.9}Tm_{0.1}Ge_3O_{10}$ и $BaY_{1.97}Tm_{0.03}Ge_3O_{10}$ ($\lambda_{ex} = 808$ нм). На вставке представлены концентрационные зависимости интегральной интенсивности полос с максимумами при 1.53 и 1.90 мкм

На основе данных концентрационных и кинетических исследований сделаны выводы о процессах передачи энергии между ионами Tm^{3+} . Максимальной интенсивностью эмиссии в области 1.6–2.2 мкм, обладает состав $BaY_{1.9}Tm_{0.1}Ge_3O_{10}$. Проведенные для данного германата температурные исследования интенсивности свечения и кинетики затухания позволяют говорить о высокой стабильности люминесцентных характеристик в интервале 25–175 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-13-10111).

РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Ti-Nb-Zr-Hf-V-Mo

Эстемирова С.Х., Упоров С.А., Стерхов Е.В.
ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: esveta100@mail.ru

Полиметаллические системы, также известные как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), являются объектом повышенного интереса, как новый класс материалов, имеющий фундаментальную и прикладную значимость. Теоретически, многокомпонентные сплавы могут образовывать полифазные материалы, однако, именно высокоэнтропийный эффект предотвращает формирование интерметаллидов и способствует образованию твердых растворов с базовыми кубической (ОЦК или ГЦК) и гексагональной (ГПУ) структурами [1]. Установлено, что данные материалы наряду с типичными для металлических сплавов свойствами имеют уникальные особенности, к каковым относятся повышенные значения твердости, жаропрочности, износостойкости и др. [2].

Настоящая работа является частью комплексного исследования структуры и физико-химических свойств новых ВЭС и направлена на изучение фазовой, структурной и микроструктурной устойчивости в широком температурном диапазоне. Данный этап, в частности, включал определение устойчивости структуры в течение длительного отжига при $T = 400$ °С. Температурный диапазон вблизи 400 °С является актуальным в контексте создания жаропрочных ВЭС для тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), используемых в реакторах нового поколения [3]. Сплавы TiZrHfNb, TiZrHfNbV, TiZrHfNbVMo были синтезированы из элементарных металлов (чистота не менее 99.99 %) в эквиатомных соотношениях методом многократной электродуговой плавки в атмосфере очищенного гелия.

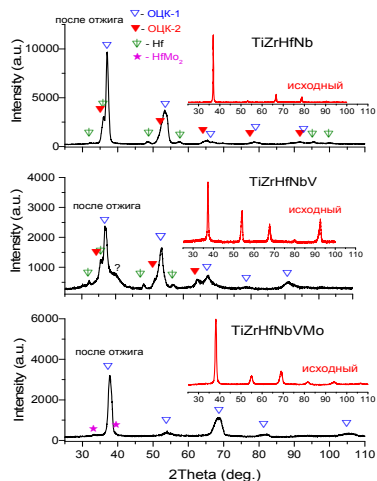


Рис. 1. Дифрактограммы исходных и отожженных сплавов; $T = 400$ °С, $\tau = 400$ час.

Полученные образцы отжигались в запаянных вакуумированных ампулах при $T = 400$ °С в течение 400 часов. Фазовый состав контролировали с помощью рентгеновского дифракционного анализа (РДА), параметры микроструктуры – с помощью метода РДА и микроскопии.

Исследования показали, что добавка молибдена повышает устойчивость разупорядоченной ОЦК-фазы при длительном отжиге при 400 °С. В то же время во всех сплавах наблюдается увеличение концентрации дефектов, микронапряжений и значительное понижение кристалличности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант РФФ №19-73-20053).

- [1] Miracle D.B., Senkov O.N. // Acta Mater. 2017. V. 122, P. 448-511.
[2] Singh S., Wanderka N., Murty B.S. et al. // Acta Mater. 2011. V. 59, P. 182–190.
[3] King D.J.M., Cheung S.T.Y. et al. // Acta Mater. 2019. V. 166, P. 435-446.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СВОЙСТВ H/Me (Me = Li, Na, K) В ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЕ

Юровских Ю.Н., Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А.

ЧелГУ, Челябинск, Россия

e-mail: yulya.yurovskikh@bk.ru

Полисурьмяную кислоту (ПСК) состава $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$, $1 \leq n \leq 4$, кристаллизующуюся в структурном типе пирохлора (пр. гр. симм. $Fd\bar{3}m$), рассматривают как перспективный ионообменник H^+/Me^+ , где Me^+ - катионы однозарядных металлов. На свойства ПСК большое влияние оказывает параметр кристаллической решетки, который должен зависеть от выбранного метода синтеза. В связи с этим целью работы было изучение влияния условий синтеза на особенности структуры и ионообменные свойства ПСК.

Образец ПСК был получен путем гидролиза раствора пятихлористой сурьмы в избытке дистиллированной воды. Осадок отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора и высушивали на воздухе. Для проведения ионного обмена навеску ПСК массой 0.5 г помещали в 50 см³ дистиллированной воды, к которой одинаковыми порциями (0.5 мл) приливали растворы гидроксидов металлов заданной концентрации. Измерения pH суспензии осуществляли с помощью pH-метра Мультитест ИПЛ-103. После чего образцы отмывали от избытка щелочи путем центрифугирования и прокаливали при 80 С. Состав H^+ , Me^+ -форм ПСК исследовали методом РФА (фильтр. $CuK\alpha$ -излучение), параметр кристаллической решетки уточняли с помощью полнопрофильного рентгеновского анализа структуры с использованием программы PowderCell 2.4.

По экспериментальным данным были построены изотермы ионного обмена, которые имеют вид кривых сорбции микропористых образцов с относительно малой долей внешней поверхности. При этом наибольшей емкостью ПСК обладает в отношении ионов Na^+ (Табл.). Согласно данным РФА, при ионном обмене не происходит изменения симметрии кристаллической решетки, однако наблюдается изменение параметра (Табл.). Вероятно, величина параметра кристаллической решетки для H^+ , Me^+ -форм ПСК зависит от ионного радиуса ионов Me^+ (Табл.).

Таблица. Значения ионообменной емкости, параметра кристаллической решетки H^+ и Me^+ -форм ПСК, радиусов ионов Me^+

| Состав фазы | $C_{тв.}$, мг-экв/г | a , Å | $r(Me^+)$, Å |
|--------------------------------------|----------------------|---------------------|---------------|
| $H_2Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ | - | $10,357 \pm 0,0008$ | - |
| $H_{1,5}Li_{0,5}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ | 1,2 | $10,276 \pm 0,0004$ | 0,60 |
| $H_{0,4}Na_{1,6}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ | 4,3 | $10,286 \pm 0,0008$ | 0,95 |
| $H_{0,6}K_{1,4}Sb_2O_6 \cdot nH_2O$ | 3,7 | $10,386 \pm 0,0006$ | 1,33 |

Вместе с тем данный образец ПСК имеет большие значения параметра кристаллической решетки и ионообменной емкости при обмене H^+/Na^+ , H^+/K^+ по сравнению с образцом, синтезированным методом соосаждения по другой методике [1]. Вероятно, гексагональные каналы, в которых при ионном обмене статистически располагаются ионы Me^+ , в данном образце больших размеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки молодых ученых ФГБОУ ВО «ЧелГУ» и частично поддержана проектом РФФИ № 18-33-00269.

[1] Коваленко Л.Ю., Бурмистров В.А., Бирюкова А.А. // Электрохимия. 2016. Т. 52, №7. С. 777-782.

**II. Фазовые равновесия: эксперимент, моделирование
и разработка информационно-аналитических систем**

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

^{1,2}Столярова В.Л.

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

²ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Развитие современного материаловедения предъявляет непрерывно возрастающие требования при синтезе и эксплуатации материалов при высоких температурах. В настоящее время наиболее перспективным методом изучения термодинамических свойств и процессов испарения в условиях экстремальных температурных воздействий остается по-прежнему масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена, применение которого для изучения оксидных систем, стекол, керамики, твердых растворов и расплавов неоднократно рассмотрено в обзорах [1-5]. Достоверность экспериментальных значений термодинамических свойств при температурах до 3000 К, найденных указанным методом, при сопоставлении с результатами методов ЭДС, высокотемпературной калориметрии растворения и дифференциально-сканирующей калориметрии была проиллюстрирована при исследовании стекол, керамики, твердых растворов и расплавов, в частности, в работах [1, 6, 7]. Уникальные термодинамические данные, полученные методом высокотемпературной масс-спектрометрии, позволяют с одной стороны широко развивать модельные подходы с целью дальнейшего прогнозирования физико-химических свойств и фазовых равновесий в оксидных системах, например, на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов [1, 8, 9]. С другой стороны, вновь найденные экспериментальные значения, как в случае системы UO_2-ZrO_2 [10], приводят к необходимости улучшения и модификации существующих термодинамических баз для расчета фазовых равновесий при высоких температурах таких, как THERMOCALC, FACTsage, NUCLEA, TAF-ID.

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

- [1] Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. 1994. Chichester. Wiley & Sons. 443 p.
- [2] Stolyarova V.L. // J. Materials Science and Chemical Engineering. 2015. V. 3, N 7. P. 81-86.
- [3] Stolyarova V.L. // Russ. Chem. Reviews. 2016. V. 85, N 1. P. 60-80.
- [4] Stolyarova V.L. // Applied Solid State Chemistry. 2017. N 1. P. 26-30.
- [5] Stolyarova V.L. // Calphad. 2019. V. 64. P. 258-266.
- [6] Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Ugolkov V.L. // Thermochemica Acta. 2020. V. 685. P. 178531.
- [7] Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Chislov M.V., Zvereva I.A., Simonenko E.P., Simonenko N.P. // J. Mater. Research. 2019. V. 34, N 19. P. 3326–3336.
- [8] Shilov A.L., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozhtcov V.A. // J. Alloys Compd. 2019. V. 791. P. 1207–1212.
- [9] Shilov A.L., Stolyar S.V., Stolyarova V.L., Ojovan M.I. // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A. 2019. V. 60, N 4. P. 105-110.
- [10] Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Kurata M., Costa D. // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2020. V. 34, E 8862. P. 1-14.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
ОРИЕНТАЦИОННО УПОРЯДОЧЕННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ:
НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

¹Устинов Е.А., ²Горбунов В.А., ²Акименко С.С.
¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
²ОГТУ, Омск, Россия
e-mail: eustinov@mail.ioffe.ru

Стремительно развивающиеся исследования в физической химии поверхностных явлений, адсорбции, изучение свойств тонких пленок и покрытий все больше опираются на методы численного моделирования. Основная трудность здесь связана с жесткостью поверхностных структур и значительными межмолекулярными потенциалами – десятки и сотни кДж/моль. Большой вклад в эти потенциалы вносят электростатические взаимодействия, почти всегда приводящие к самоорганизации и самосборке. Определить термодинамические характеристики таких систем стандартными методами крайне сложно.

Мы разработали новый подход, основанный на моделировании системы газ-кристалл методом кинетического Монте-Карло [1] и наложении неоднородных внешних полей на основную ячейку [2-4]. Одно из этих полей приводит к эффекту, эквивалентному повышению температуры к концам удлиненной ячейки. Это открыло возможность надежного определения химического потенциала и других термодинамических функций кристаллической фазы по термодинамическому состоянию равновесной газовой фазы, плотность которой поддается регулированию. В качестве примера нами подробно изучены термодинамические свойства полиморфных структур тримезиновой кислоты, две из которых показаны на Рис. 1.

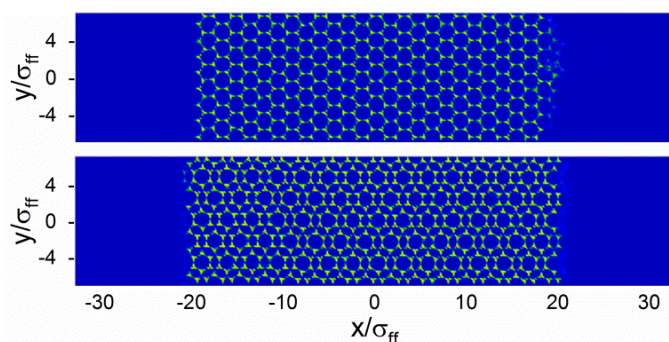


Рис. 1. Полиморфные структуры тримезиновой кислоты на поверхности твердого тела: chicken-wire (верхняя панель) и flower-1 (нижняя панель). Расчет методом кинетического Монте-Карло

Найденные зависимости химического потенциала от тангенциального давления полностью соответствуют уравнению Гиббса-Дюгема для пяти изученных полиморфных структур, включая наиболее плотную упаковку, что подтверждает термодинамическую согласованность полученных результатов.

Таким образом, впервые разработана методология определения термодинамических функций жестких самоорганизующихся кристаллических структур, образованных крупными органическими молекулами на поверхности твердых тел.

Работа (частично) поддержана проектом РФФИ 17-03-00091а.

[1] Ustinov E.A., Do D.D. // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 366. P. 216-223.

[2] Ustinov E.A. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 014105.

[3] Ustinov E.A., Gorbunov V.A., Akimenko S.S. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 122. P. 2897-2908.

[4] Ustinov E.A. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2019. V. 72. P. 1-11.

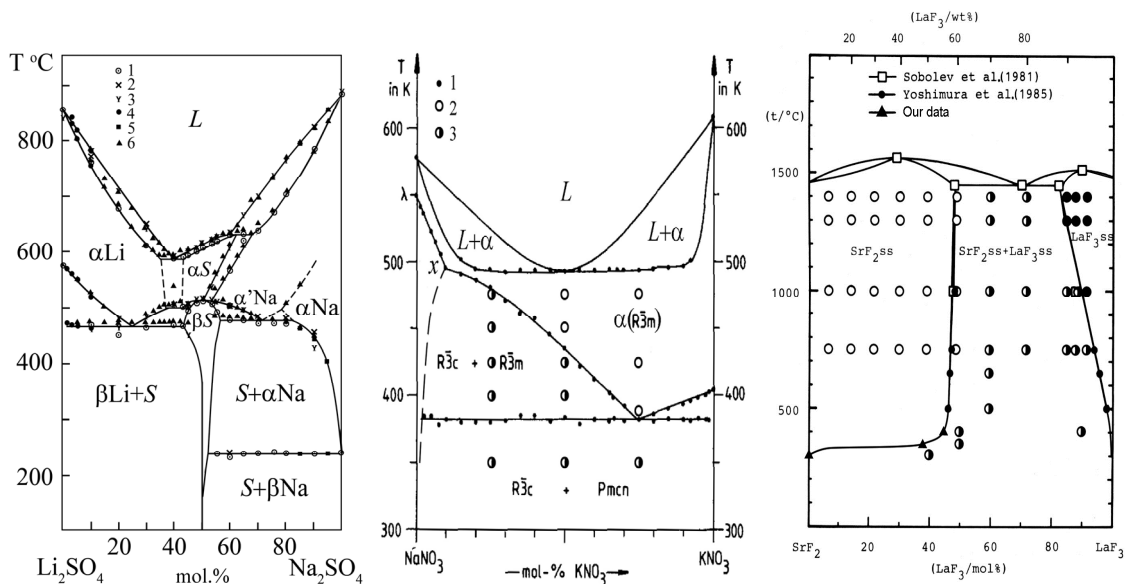
ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ: НОВЫЕ ТИПЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

П.П. Федоров

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

e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Фазовые диаграммы солевых систем, изученные в последнее время посредством ДТА, высокотемпературного РФА и с использованием флюсов для выявления низкотемпературных равновесий (рис.1-3) демонстрируют проявления третьего закона термодинамики, а именно – распад твердых растворов при понижении температуры [1]. Фазовые диаграммы систем $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ [3] и $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ [2] содержат три критические точки (X), отвечающие превращению фазовых переходов второго рода в фазовые переходы первого рода с расслаиванием. В сульфатной системе предполагается точка возникновения фазового перехода второго рода. В системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ резкое уменьшение ширины флюоритового твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при $\sim 300^\circ\text{C}$ связано с наличием закритического фазового перехода («флага катастроф») у фторида стронция. Последний пример демонстрирует возможность использовать фазы, находящиеся в лабильном состоянии, для создания функциональных материалов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 2018-18-29-12050).

[1]. Федоров П.П. // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825.

[2]. Fedorov P.P., Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Pynenkov A.A., Nishchev K.N. // J. Amer. Ceram. Soc. DOI:10.1111/jace.16996.

[3]. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V. // J. Chem. Therm., in press.

РАСТВОРИМОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОМ ЛИТИИ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Абдуллаев Р.Н., Хайрулин Р.А., Станкус С.В., Агажанов А.Ш.

ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: abdullaev.rasul88@gmail.com

Жидкий литий и ряд жидких сплавов лития рассматриваются в качестве перспективных теплоносителей для термоядерной и космической энергетики, а также в качестве рабочих тел для высокотемпературных тепловых труб. В связи с этим, актуальной задачей является получение надежных экспериментальных данных по фазовым диаграммам и теплофизическим свойствам сплавов лития с другими, в том числе, щелочными металлами. Отличительной особенностью бинарных систем «литий – щелочной металл» (щелочной металл – Na, K, Rb, Cs) является наличие области несмешиваемости в жидком состоянии. Литературные данные по линиям равновесия «жидкость – жидкость» на фазовых диаграммах этих систем противоречивы и в большинстве случаев получены только в очень ограниченном интервале температур (ниже температуры кипения щелочного металла при атмосферном давлении).

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование фазовых равновесий в расслаивающихся жидких системах Li–K, Li–Rb и Li–Cs в широких интервалах температур (до 1150–1210 К). Измерение концентраций атомов тяжелых щелочных металлов (K, Rb, Cs) в жидком литии проводилось методом просвечивания образцов узким пучком гамма-излучения (гамма-методом). Операции по приготовлению образцов и заполнению измерительных ячеек (из нержавеющей стали) проводились в перчаточном боксе с высокочистым аргоном (99,992 об. %), оснащенный аппаратом электрической дуговой сварки и электронными аналитическими весами. Были изучены образцы литий–калий с содержанием 20 и 36 ат. % K, образец литий–рубидий с содержанием 17 ат. % Rb и образец литий–цезий с содержанием 14 ат. % Cs. Давление насыщенных паров калия, рубидия и цезия при максимальных температурах достигало 4.4, 5.8 и 5.1 бар, соответственно.

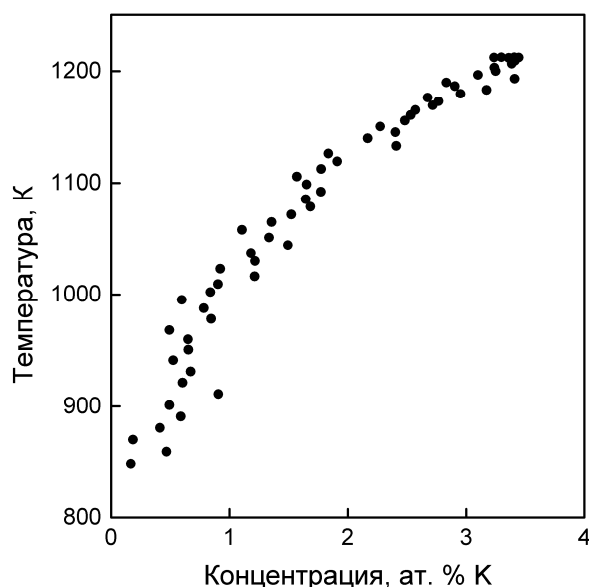


Рис. 1. Растворимость калия в жидком литии при высоких температурах

В результате исследований установлено, что даже при высоких температурах растворимость калия, рубидия и цезия в жидком литии, также как растворимость лития в жидких калии, рубидии и цезии, очень незначительна. В частности, равновесное содержание калия и рубидия в фазе, богатой литием, составляет, соответственно, 3.4 и 0.5 ат. % при максимальной температуре опытов (~1200 К). В пределах чувствительности метода не обнаружено признаков растворения цезия в жидком литии и растворения лития в жидких калии, рубидии и цезии даже после 10–12 часовой выдержки образцов при максимальной температуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-08-00389 А)

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССОВ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Аврамчик А.Н., Браверман Б.Ш., Крюкова О.Г., Максимов Ю.М.

¹ТНЦ СО РАН, Томск, Россия

e-mail: avran111@yandex.ru

Нитриды, карбиды, бориды титана и циркония являются высокотвёрдыми фазами и относятся к особо тугоплавким соединениям [1]. Синтез порошков этих соединений традиционными методами связан с большими затратами электроэнергии [2]. Поэтому представляет интерес получение тугоплавких соединений титана и циркония менее энергозатратным методом восстановления TiO_2 и ZrO_2 кальцием в присутствии соответствующего неметаллического компонента, а также дополнительной теплотворной добавки. В патенте [3] описан способ получения тугоплавких соединений титана и циркония при восстановлении оксидов этих металлов кальцием. Однако патентная информация не даёт представления о температурных режимах процесса и о влиянии давления и теплотворной добавки на равновесный состав продуктов. Целью работы являлось определение этих параметров.

В работе проведён расчет адиабатических температур (T_{ad}) и равновесного состава продуктов взаимодействия в системах, образующих нитриды, карбиды, бориды титана и циркония. В качестве теплотворной добавки использовали смесь металлического кальция с йодатом кальция. Проведены эксперименты по синтезу тугоплавких соединений кальциетермическим методом (рис. 1). Термопарными измерениями определены температуры горения кальциетермических смесей. Состав продуктов изучен методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

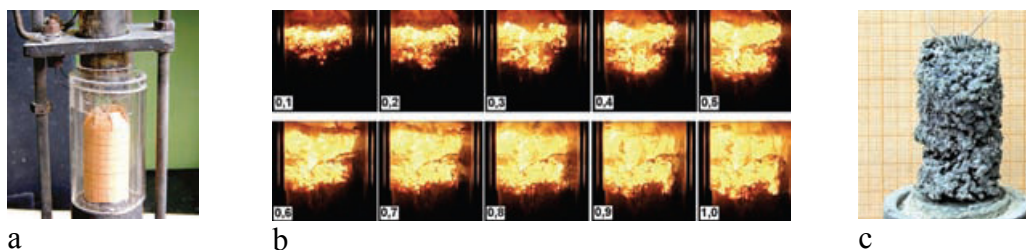


Рис. 1. Вид сборки с исходной смесью для синтеза тугоплавких соединений (а), кадры видеорегистрации процесса горения с интервалом 0,1 с (b), вид продуктов после синтеза (с)

Установлено положительное влияние роста давления на снижение содержания примесных фаз в продуктах и повышение T_{ad} . Основными факторами, приводящим к росту T_{ad} при росте давления, является смещение равновесий «газ ↔ конденсированные продукты» вправо и довосстановление $CaTiO_3$ и $CaZrO_3$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00875 а).

[1] Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Каштанов А.И. Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Металлургия, 1968. 376 с.

[2] Касимцев А.В., Левинский Ю.В.. Гидридно-кальциевые порошки металлов, интерметаллидов, тугоплавких соединений и композиционных материалов. М.: Издательство МИТХТ, 2012. 248 с.

[3] Gérard Bienvenu (FR), François Lacoste (FR), 2004. Patent RU (11) 2225837. EP1064224 A1.

**МАЛОКОНСТАНТНАЯ МОДЕЛЬ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ
ДЛЯ РАСЧЕТОВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
В РЕГУЛЯРНОЙ И КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЯХ НА ПРИМЕРЕ CO₂**

¹Безверхий П.П., ¹Мартынец В.Г., ²Каплун А.Б., ²Мешалкин А.Б.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: ppb@niic.nsc.ru

Проведен расчет теплоемкостей C_v , C_p и скорости звука W CO₂ на основе комбинированного уравнения состояния (УС) для давления p в явном виде $p/p_c = (1-Y) p_{\text{reg}}/p_c + Y p_{\text{scal}}/p_c$. УС включает в себя новую регулярную часть p_{reg} с 11-ю коэффициентами, масштабную часть p_{scal} с 6-ю коэффициентами и переходную функцию $Y = \omega[(1 - \omega/\omega_t)^2/(1 - 1/\omega_t)^2] \operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} \cdot |\tau|) \exp(-\mu(\Delta\rho)^2)$, где $\tau = t - 1$, $\Delta\rho = \omega - 1$ – относительные "расстояния" от критической точки; $t = T/T_c$, $\omega = \rho/\rho_c$, ρ – плотность, T – температура, λ и μ – подгоночные константы, определяющие область влияния p_{scal} , $\operatorname{erfc}(\sqrt{\lambda} |\tau|)$ – функция ошибок Лапласа. $\omega_t = \rho_t/\rho_c$ (индексы "с" и "t" – значения величин в критической и тройной точках). В этой работе предложен новый вид УС для p_{reg} , который не содержит параметры тройной точки в отличие от ранее применявшегося p_{reg} с 13-ю константами из [1]:

$$p_{\text{reg}}/p_c = (\omega t/z_c) \{1 + A_1(e^{1/t} - 1 - 1/t)\omega[1 - \omega/x^2]\varphi(\omega) - A_2\omega/t - A_3\omega(e^{-1/t} - 1) - A_6\omega(e^{-3/t} - 1) + A_4(e^{3/t} - 1 - 3/t)\omega[1 - 2\omega/x^2]\varphi^2(\omega) + A_5(e^{5/t} - 5/t)\omega^2[2 - 5z_c\omega/x^2]\varphi^{5z_c}(\omega) + A_7\omega/x + A_8\omega/x^2 + A_9\omega^2/x^3 + A_{10}\omega^3/x^4 + A_{11}\omega^5 e^{-\omega^5}\} \quad (1)$$

В уравнении (1) $x = 1 - z_c\omega$, $z_c = p_c/\rho_c R T_c$, $\varphi(\omega) = \exp(-\omega/(1 - z_c\omega))^2$. Константы A_5 , A_6 и A_{11} вычислялись по формулам, следующим из трех условий в критической точке.

Скейлинговая часть p_{scal} в УС в явной форме, содержащая величины p_c , ρ_c , T_c , подгоночные константы q , k , M - a_p , C_1 , b , a_p , применялась ранее нами для SF₆ [1].

Среднеквадратичная погрешность аппроксимации по p массива p , ρ , T -данных CO₂ (в интервалах $0 < \rho/\rho_c < 2$, $217 \text{ K} < T < 430 \text{ K}$, $0 < p \leq 25 \text{ МПа}$) – 0.95%, AAD по давлению – 0.63%, по плотности – 0.51%. Сравнение результатов расчета давлений (плотностей) по комбинированному УС вне интервалов аппроксимации со справочными данными до 200 МПа из [2] показало их совпадение в пределах погрешности данных [2]. Для получения констант УС экспериментальные и табличные данные CO₂ по C_v , C_p , S , H и W , кроме идеально-газовой теплоемкости $C_{v,\text{ид}}$, не привлекались. Эти данные применены только для сравнения с расчетными величинами. Вычисление C_v проводилось по известному интегральному соотношению, которое включает $(\partial^2 p/\partial t^2)_{\omega}$. Результаты расчета C_v , C_p и W для CO₂ в регулярной области поведения до 200 МПа соответствуют уровню точности современных данных. Для расчетов в критической области в масштабной части УС взяты универсальные критические показатели α , β , γ в соответствии с трехмерной моделью Изинга. Средняя погрешность описания C_v не превышает экспериментальной погрешности с отклонениями в пределах от 4 % до 10 % в разных областях. Расчетные изотермы скорости звука совпадают в пределах погрешности измерений с известными данными в областях до 10 МПа и от 50 до 100 Мпа.

Работа выполнена при поддержке Министерства высшего образования и науки РФ и частично поддержана грантом РФФИ № 15-08-03443-а.

[1] Безверхий П.П., Мартынец В.Г. и др. // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 706-715.

[2] Span R., Wagner W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 6. P. 1509-1596.

НОВЫЕ И «СТАРЫЕ» ФАЗЫ В СИСТЕМАХ А(III) – В(VI)

Завражнов А.Ю., Брежнев Н.Ю., Наумов А.В., Некрылов И.Н.,
ФГБОУ ВО "ВГУ", Воронеж, Россия
email: brezhnevnick@gmail.com

Высокотемпературные высокосимметричные фазы в системах типа А(III) – В(VI) являются перспективными кандидатами в новые материалы с выдающимися термоэлектрическими, радиационно-стойкими, каталитическими и другими свойствами, которые обусловлены большой концентрацией т.н. структурных вакансий. Часть этих вакансий может быть замещена атомами различных примесей, которые стабилизируют фазу и дополнительно позволяют варьировать ее свойства. Зачастую мы сталкиваемся с рассогласованием в литературе даже для общего вида таких диаграмм. Например, в системе Ga–S до сих пор существуют серьезные различия даже относительно числа и стехиометрии твердых фаз В нашей недавней работе было показано, что между GaS и Ga₂S₃ существует еще одна фаза, которую мы назвали γ-фазой. Новая фаза содержит около 59.0 мол. % серы и существует лишь в узком коридоре температур (~878 – 922° С). При попытке закалывания с применением обычных методик эта фаза претерпевала эвтектоидный распад. Вместе с тем, получены свидетельства существования еще одной фазы - модификации сесквисульфида галлия. Эта модификация может существовать при более высоких температурах, чем кубическая, и охарактеризована нами как гексагональная.

В качестве другой системы была рассмотрена Ga–Se, как наиболее близкая к системе Ga–S. В проведенных экспериментах были уточнены температуры конгруэнтного плавления фаз γ-GaSe и Ga₂Se₃, температура эвтектической точки, а также было получено свидетельство существования ретроградного солидуса фазы γ-GaSe со стороны Se. Фаз, подобных по структуре γ- Ga₂S₃, пока обнаружено не было.

Система In–Se имеет некоторые отличия от ближайших сходных систем. В большинстве источников основными фазами, присутствующими в названной концентрационной области, являются характерные в целом для систем типа А(III)В(VI) InSe и In₂Se₃, причем для In₂Se₃ выделяется сразу несколько полиморфных модификаций, а также In₆Se₇. Некоторыми исследователями выделяются также фазы In₉Se₁₁ и In₅Se₇. Тем не менее, информация по фазам, лежащим в диапазонах составов от 57 до 60 мол. % Se, является противоречивой. С помощью нового метода термического анализа удалось подтвердить существование основных фаз, а также обнаружить возможность существования новой фазы вблизи состава 60 мол. %.

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

РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ НА ОСНОВЕ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ

^{1,2}Ворожцов В.А., ^{1,2}Столярова В.Л.
¹СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
²ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: st011089@student.spbu.ru

Многокомпонентные системы на основе оксидов гафния, циркония и редкоземельных элементов являются наиболее перспективными для разработки высокотемпературных материалов нового поколения [1]. Взаимодополняющее сочетание нескольких компонентов позволяет гибко варьировать характеристики разрабатываемых материалов и получать оптимальную совокупность физико-химических свойств по сравнению с бинарными системами [2]. Однако при возрастании числа компонентов значительно увеличивается трудоёмкость экспериментального исследования рассматриваемых систем, поэтому широкое распространение получили полуэмпирические модельные подходы, позволяющие рассчитать необходимую информацию в многокомпонентной системе по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах.

Среди полуэмпирических подходов для расчёта термодинамических свойств целесообразно выделить [3] группу геометрических методов, в частности метод Колера, и группу методов, основанных на использовании именных полиномов, например, Вильсона и Редлиха-Кистера. Как геометрические, так и полиномиальные методы основаны на предположении, что термодинамические свойства многокомпонентных систем в основном определяются парными взаимодействиями компонентов, причём каждая бинарная система вносит независимый вклад в интегральные термодинамические свойства многокомпонентной системы [3]. В настоящей работе представлены результаты, полученные как методом Колера, так и с использованием полиномов Вильсона и Редлиха-Кистера для расчёта избыточных энергий Гиббса и активностей компонентов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по имеющимся данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Полученные величины термодинамических свойств в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения при высоких температурах. Полином Вильсона использован для расчёта термодинамических свойств в четырёхкомпонентной системе на основе HfO_2 впервые, что позволило определить модельные параметры компонентов в гипотетическом твёрдом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, такие как молярные объёмы компонентов и энергетические параметры их взаимодействия. В качестве критерия достоверности выполненных расчётов при отсутствии экспериментальных данных принята степень соответствия результатов, полученных различными методами, как и рекомендовано в [4]. Для подтверждения корректности расчётов и выбора оптимального полуэмпирического подхода необходимо также дальнейшее экспериментальное изучение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90175).

[1] Wang J., Li H.P., Stevens R. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27, № 20. P. 5397–5430.

[2] Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28, № 12. P. 2363–2388.

[3] Morachevskii A.G., Kolosova E.Y., Tsemekhman L.S., et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80, № 7. P. 1040–1044.

[4] Morachevskii A.G., Tsybulov L.B., Kolosova E.Y., et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78, № 1. P. 57–63.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ, ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ
И ЭНЕРГИЯ ВАКАНСИОННЫХ СТРУКТУР
В СИСТЕМЕ (Sr, Ba, La)(Co, Fe) O_{3-x}**

¹Гайнутдинов И.И., ¹Немудрый А.П., ²Зильберберг И.Л.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: ur1742@gmail.com

Сложные оксиды состава Ba_xSr_yLa_zCo_nFe_mO_{3-δ} с перовскитоподобной структурой и симметрией, близкой к кубической, демонстрируют ряд уникальных свойств, таких как высокая подвижность кислорода, каталитическая активность, и др., позволяющих использовать их в качестве кислородных ионных проводников, кислород-селективных мембран, катодных и анодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), катализаторов риформинга углеводородов и пр.

Квантовохимические методы с использованием подхода DFT позволяют моделировать свойства данных оксидов, но в случае сложного состава получаемая информация требует определенного структурирования. Поэтому в данной работе мы ставили задачу рассмотреть отдельно в одинаковых вычислительных допущениях «примитивные» оксиды вида BaCoO_x, BaFeO_x, LaCoO_x, LaSrO_x, SrCoO_x, SrFeO_x, ($x = 3.0, 2.875, 2.75$), сравнить их энергетические, структурные и прочие характеристики с целью иллюстрации роли тех или иных компонентов в составе сложного оксида.

Система представляла собой куб размером 2×2×2 элементарных ячейки исходного оксида.

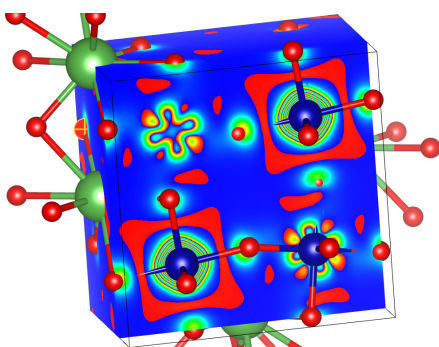


Рис. 1. Структура и срез спиновой плотности для системы LaCoO₃. Зеленый – La, синий – Co, красный – O

Рассчитывалась энергия формирования структуры из атомов (энергия когезии), анализировались заряды ионов, магнитные моменты катионов железа и кобальта, размеры элементарной ячейки и энергия формирования вакансий кислорода.

Для второй вакансии, что при выбранных размерах расчетной области соответствовало стехиометрии по кислороду $x = 2.75$, рассчитывались энергии структурно неэквивалентных вакансионных конфигураций, определена наиболее энергетически выгодная вакансионная структура.

Показано:

- в системах с La катионы Co и Fe демонстрируют склонность к диспропорционированию заряда и смешанному спиновому состоянию – часть катионов имеет высокоспиновую, часть низкоспиновую конфигурацию;
- наличие катионов кобальта приводит к возникновению структурных искажений (см. рис. 1) и неколлинеарному магнитному упорядочению.
- наиболее энергетически выгодная вакансионная структура – формирование каналов из вакансий между соседними парами В-катионов.

Вычисления производились на суперкомпьютерах Сибирского суперкомпьютерного центра НКС-30Т и НКС-1П, работа выполнена в рамках Госзадания ИХТТМ СО РАН (номер проекта АААА-А17-117030310277-6).

**СУБСОЛИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРОЕНИЕ
ДВОЙНЫХ И ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ
В СИСТЕМЕ $K_2MoO_4-Na_2MoO_4-CuMoO_4$**

Гуляева О.А., Солодовников С.Ф., Солодовникова З.А., Сухих А.С.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: gulyaeva@niic.nsc.ru

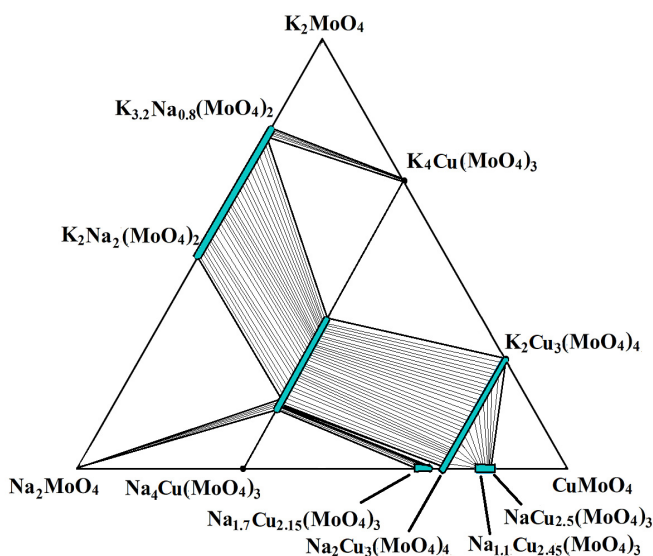


Рис. 1. Триангуляция субсолидусной области системы $K_2MoO_4-Na_2MoO_4-CuMoO_4$ при 470–480°С

Фазообразование в субсолидусной области тройной системы $K_2MoO_4-Na_2MoO_4-CuMoO_4$ изучали рентгенографически на образцах, спеченных на воздухе при 470–480°С, в результате построена триангуляция системы (рис. 1). Обнаружен новый двойной молибдат $Na_2Cu_3(MoO_4)_4$, изоструктурный $K_2Cu_3(MoO_4)_4$ [1] и образующий с ним непрерывный твёрдый раствор. Найдено, что тройной молибдат $K_2Na_2Cu(MoO_4)_3$ [2] имеет заметную область гомогенности: $K_{2-x}Na_{2+x}Cu(MoO_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1.2$).

Раствор-расплавной кристаллизацией и рекристаллизацией порошков соединений получены кристаллы и определены структуры триклинных

фаз $K_{0.8}Na_{3.2}Cu(MoO_4)_3$ и $\gamma-Na_4Cu(MoO_4)_3$ с различными вариантами сверхструктур аллюодита [3], а также двойных молибдатов $Na_2Cu_3(MoO_4)_4$, $Na_{1.6}Cu_{2.2}(MoO_4)_3$ типа лайонсита [4] и $Na_2Cu_5(MoO_4)_6$, изоструктурного $Na_2Mg_5(MoO_4)_6$ [5], см. табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические данные изученных структур

| Фаза | Пр. гр., Z | Параметры решётки | | R |
|------------------------------|----------------|---------------------------------------|------------------------------------------|-------|
| | | a, b, c, Å | $\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$ | |
| $K_{0.8}Na_{3.2}Cu(MoO_4)_3$ | $P \bar{1}, 2$ | 7.3753(6), 9.2110(6), 9.3516(3) | 92.819(2), 106.291(2), 105.295(2) | 0.028 |
| $\gamma-Na_4Cu(MoO_4)_3$ | $P \bar{1}, 8$ | 11.8148(7), 14.2554(9), 15.6346(8) | 62.972(2), 84.498(2), 77.883(2) | 0.020 |
| $Na_{1.6}Cu_{2.2}(MoO_4)_3$ | $Pnma, 4$ | 5.1126(1), 11.2071(3), 17.8694(5) | — | 0.023 |
| $Na_2Cu_3(MoO_4)_4$ | $P2_1/c, 4$ | 5.0753(1), 13.8116(3), 19.7866(3) | $\beta = 94.000(1)$ | 0.032 |
| $Na_2Cu_5(MoO_4)_6$ | $P \bar{1}, 2$ | 6.7973(3), 8.5722(3), 10.0811(5) | 103.040(2), 104.630(2), 100.878(2) | 0.027 |

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-03-00483.

[1] Глинская Л.А. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254, № 5. С. 1122–1126.

[2] Dridi W., Zid M.F., Maczka M. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2017. P. 1–8.

[3] Moore P.B. // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11–12. P. 1955–1975.

[4] Hughes J.M. et al. // Amer. Miner. 1987. V. 72, №1–2. P. 1000–1005.

[5] Клевцова Р.Ф. и др. // Кристаллография. 1980. Т. 25, №6. С. 1148–1154.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР
ТЕРМОЭЛЕКТРИКА Bi_2Te_3 , ДОПИРОВАННОГО CuI И $\text{CuI}+1/2\text{Pb}$**

^{1,2}Дрожжин М.В., ¹Романенко А.И., ³М.-К. Хан, ³S.-J. Kim.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГТУ, Новосибирск, Россия

³Department of Chemistry and Nano Science, EwhaWomans University,
Seoul 120-750, Korea

e-mail: Alen.w@yandex.ru

Развитие современной техники и технологий неразрывно связано с поиском новых источников энергии, в основном — электрической, которая так же должна быть возобновляемая и вырабатываться экологически чистым путем. Термоэлектрическая генерация является одним из наиболее перспективным способом прямого преобразования тепловой энергии в электрическую [1].

Наиболее широко используемым термоэлектрическим материалом является теллурид висмута Bi_2Te_3 . Мы исследовали температурные зависимости электрического сопротивления $\rho(T)$ в диапазоне температур от комнатной до температуры жидкого гелия (4,2-300 К) для веществ Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{CuI}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_3+\text{CuI}+1/2\text{Pb}$. Для изучения фазовых переходов необходимо проводить исследования при низких температурах, где преобладает квазидвухмерный вклад.

Было обнаружено, что на графиках $\rho(T)$ для поликристаллических образцов, в области температур 120-200 К, имеется пик, что может указывать на фазовый переход. Подобная аномалия так же была замечена в соединении Bi_2Te_3 на основе наноструктур [2] и в монокристаллах Bi_2Te_3 интеркалированных с Тl [3].

Мы так же исследовали зависимости $\rho(T)$ на монокристаллах тех же соединений. В этом случае при направлении вдоль оси роста кристалла аномалия не наблюдалась. Но при направлении поперек оси роста кристалла аномалия появляется. Следовательно, можно сделать вывод, что фазовый переход происходит в направлении перпендикулярном проводящей плоскости кристалла и это объясняет его отсутствие в литературе. Вышесказанное так же справедливо и для поликристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-503-51017) и гранта Национального исследовательского фонда Кореи (NRF), финансируемого правительством Республики Корея (NRF-2015R1A5A1036133 и NRF-2017K2A9A1A06051881).

[1]. Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного электропитания// Компоненты и технологии. 2009. № 12. 2010. № 1.

[2]. V. R. Akshay, B. Arun, M. V. Suneesh, and M. Vasundhara, ACS Appl. Nano Mater., 7, 3236-3250, (2018).

[3]. H. Chi, W. Liu, K. Sun, X. Su, G. Wang, P. Lostak, V. Kucek, C. Drasar, C. Uher, Phys. Rev. B, 88, 045202 (2013).

**СИНТЕЗ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ФАЗ
В СИСТЕМАХ $MSe_{2-\delta}$ – $MSe_{1.5}$ ($M = La-Nd, Y, Sm, Gd, Dy, Ho$)
ЧЕРЕЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ**

Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Подберезская Н.В.
ИИХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

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

Используемый в нашей работе метод статической тензиметрии с кварцевыми мембранными нуль-манометрами позволяет корректно исследовать медленно текущие процессы. Этот метод не ограничен временем фиксации равновесия и позволяет идентифицировать нестехиометрические фазы по составу с высокой точностью (на уровне 0.01 ат. %) непосредственно в ходе проведения эксперимента, без необходимости выделения их в чистом виде. Измерения проведены в широком интервале температур ($713 \leq T, K \leq 1395$), давлений ($0.5 \leq p, \text{торр} \leq 760$) и составов твердой фазы ($1.5 < x, \text{ф.е.} < 2.0$), при этом точность измерения составляла 0.5 торр, 0.5 К и 0.01 формульной единицы для давления, температуры и состава твердой фазы, соответственно.

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

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

НОВЫЕ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Земскова Л.А., Егорин А.М., Токарь Э.А., Иванов Н.П., Ткаченко И.А.
ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия
e-mail: zemskova@ich.dvo.ru

Для решения большого числа экологических проблем прибегают к сорбционным методам с использованием в качестве сорбентов предпочтительно более дешевых материалов, чем дорогие ионообменные смолы или активированные угли. К этим сорбентам относятся оксиды/гидроксиды переходных металлов (Al, Fe, Mn, Ti, Mg, Ce), из которых предпочтение отдается оксидам железа, являющимся нетоксичными и активными по отношению к широкому кругу загрязнителей (тяжелые металлы и мышьяк, красители, фенолы и др.). Главным достоинством железоксидных сорбентов является то, что они могут быть удалены из очищаемых растворов с использованием магнитного поля, поскольку большинство оксидов железа являются магнитными веществами.

В процессах очистки используются как железоксидные минералы, так и синтетические нанопорошки, применение которых в системах очистки возможно в виде композитов, где ультрадисперсные частицы иммобилизованы в какую-либо матрицу, в том числе полимерную. Синтез таких материалов осуществляется путем внесения в матрицу ранее полученных магнитных наночастиц и их дальнейшей стабилизации в полимере. Либо синтез наночастиц осуществляют непосредственно в матрице «хозяина». Характеристика таких сложных систем является непростой задачей, которая может быть решена совокупностью методов, взаимодополняющих друг друга. Например, оценка размеров частиц может быть проведена по данным просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), магнитных измерений и пр.

В данной работе получены два типа железоксидных сорбентов: в полимерной матрице катионообменной смолы КУ-2 и в матрице полисахарида хитозана (с разным содержанием оксидов по отношению к полимеру). Тип матрицы «хозяина» определяет возможности использования разных способов получения в ней оксидов железа. Матрица смолы обладает большей механической прочностью, химической стабильностью и термической прочностью, что позволяет использовать автоклавный метод для синтеза частиц магнетита в объеме смолы. Тогда как матрица биополимера, построенного из умеренно гибкой, хиральной молекулы, является менее устойчивой и сгорает в тех же условиях. Однако ее использование позволяет легко регулировать содержание вносимых компонентов, поскольку формирование композитного сорбента происходит в условиях одновременного соосаждения полимера и оксидов/гидроксидов железа. Оба типа композитных сорбентов, содержащих по данным РФА магнетит в матрице смолы КУ-2, а также магнетит и гетит в матрице биополимера с размерами частиц не более 12 нм, являются магнитомягкими материалами с примерно одинаковыми значениями намагниченности насыщения. Магнитные сорбенты на основе смолы и хитозана проявляют высокую эффективность по отношению к ^{90}Sr , особенно при извлечении из слабощелочных сред ($K_d \sim 10^5$ мл/г).

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, номер государственной регистрации темы 0265-2019-0001 при частичной поддержке программы Дальний Восток (проект 18-3-021).

ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ МОСVD В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

¹Головнев И.Ф., ²Кучумов Б.М., ²Сухих А.С., ²Игуменов И.К.

¹*Институт теоретической и прикладной механики им. А.С. Христиановича СО РАН,
Новосибирск, Россия*

²*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
e-mail: igumen@niic.nsc.ru

Химическое осаждение из газовой фазы с использованием летучих металлоорганических соединений металлов (МОСVD) является универсальным методом получения функциональных слоев различного назначения. Выбор прекурсора по совокупности его термических параметров определяет перспективы получения покрытия с необходимым составом и функциональными параметрами. Если в конденсированной фазе исследование данных соединений имеет систематический характер, включая структурный анализ, термическое поведение, различные спектральные свойства, то для газовой фазы они носят отрывочный характер. Так, например, полностью отсутствует информация о межмолекулярном взаимодействии (ММВ) молекул прекурсора в газовой фазе. В тоже время именно потенциалы ММВ определяют кинетические процессы в газовой фазе прекурсоров и необходимы при моделировании процессов МОСVD. При этом основные проблемы связаны с тем, что молекулы прекурсора содержат несколько десятков и, даже свыше сотни, атомов.

Разработана новая модель для расчета ММВ таких молекул с учетом их вращения в газовой фазе, базирующаяся на совместном использовании методов молекулярной динамики (МД), Монте-Карло (МК) и потенциалов Букингема при расчетах парных атом-атомных взаимодействий [1]. Информация о позиционных параметрах атомов получена из данных о молекулярной и кристаллической структурах исследованных прекурсоров. Установлено, что при столкновении пары молекул, время взаимодействия составляет порядка пяти периодов обращения. Для усреднения потенциальной энергии межатомного взаимодействия молекул по их относительным ориентациям был использован метод МК.

Проведены расчеты потенциалов ММВ для значительного числа бета-дикетонатов металлов, использующихся в процессах химического осаждения покрытий. Были выбраны бета-дикетонатные комплексы металлов (Hf, Zr, Al, In, Fe, Cr, Ir) с ацетилацетоном и его производными. Рассмотрено влияние молекулярной массы и геометрических размеров прекурсоров на параметры потенциалов ММВ. Проведено сравнение полученных параметров ММВ в газовой фазе с данными в конденсированной фазе. Разработанный метод расчета потенциала межмолекулярного взаимодействия в газовой фазе может быть применен практически к любым сложным молекулам, для которых известны позиционные параметры атомов, входящих в их состав.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00831).

[1] I. F. Golovnev, B. M. Kuchumov, D. A. Piryazev, I. K. Igumenov, Hybrid method for the calculation of the intermolecular potential for polyatomic molecules in the gas phase, Journal of Structural Chemistry, 2020, Vol. 61, No. 5, pp. 673-680.

**ПОВЫШЕНИЕ УРОВНЯ И СТАБИЛЬНОСТИ СВОЙСТВ,
КАЧЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ АВТОЛИСТОВЫХ И ДРУГИХ ТИПОВ СТАЛЕЙ
НА БАЗЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ, КИНЕТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ИХ ФАЗОВОГО СОСТАВА**

¹Колдаев А.В., ^{1,2}Зайцев А.И., ^{1,2}Арутюнян Н.А., ¹Родионова И.Г., ²Дунаев С.Ф.

¹ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», Москва, Россия

²Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: koldaevanton@gmail.com

Как свидетельствуют результаты последних детальных исследований на получаемый комплекс свойств стали все более значительное влияние оказывают характеристики (тип, количество, размер, морфология, распределение по объему металла) неметаллических включений, фазовых выделений, структурных составляющих, форм присутствия примесей [1]. При этом, развитие металлургической технологии, широкое использование методов интенсивного воздействия на металл привело к принципиальному изменению характеристик указанных элементов структурного состояния стали. Они, как правило, отличаются комплексным химическим и фазовым составом, закономерно изменяющимся по ходу обработки металла. В зависимости от имеющих место характеристик влияние элементов структурного состояния на получаемый уровень и стабильность свойств, качество стали может принципиально изменяться от негативного, через нейтральное к позитивному воздействию [1]. Например, новые неметаллические включения на основе алюмомагниево-шпинели и ряда других типов субмикронных размеров являются нейтральными объектами или даже незначительно улучшают структуру и свойства стали. При возникновении на их поверхности сульфидной составляющей они оказывают предельно отрицательное влияние на стойкость стали против коррозионного и коррозионно-механического разрушения. Дальнейшее отложение цементита и других карбидов трансформирует их в упрочняющие фазы, стимулирующие повышение механических и ряда других служебных свойств. Существенно различается также роль фазовых выделений в зависимости от их характеристик, условий образования. Особенно перспективны наноразмерные выделения, формирующиеся при $\gamma \rightarrow \alpha$ превращении. Их присутствие, даже при чисто ферритной структуре, позволяет достичь предельно высокой прочности при хорошей пластичности и ряде других служебных свойств.

Поэтому перспективным направлением улучшения комплекса свойств современных сталей является использование эффективных технологических приемов управления характеристиками структурных составляющих. Для обоснованного выбора параметров их реализации разработаны методы термодинамического и кинетического прогнозирования процессов обработки стали, создана обширная база термодинамических, кинетических данных для металлических и шлаковых систем.

На основе результатов моделирования и экспериментально установленных закономерностей разработаны научные основы технологий производства новых автолистовых, трубных, плакированных и ряда других типов сталей с недостижимым ранее комплексом показателей уровня и стабильности трудно сочетаемых служебных свойств.

Работа выполнена в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 26.11.2018 г. №075-11-2018-170. Уникальный идентификатор ПНИЭР (проекта) RFMEFI62418X0050.

[1] Zaitsev A.I. // Pure and Applied Chemistry. 2017. V. 89, No 10. P. 1553-1565.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК

Крисюк В.В., Сысоев С.В.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: kvv@niic.nsc.ru

Гетерометаллические комплексы с органическими лигандами представляют интерес как исходные соединения (single source precursor, SSP) для получения конформных многокомпонентных неорганических пленок и покрытий на поверхностях со сложным микрорельефом. Метод химического осаждения из газовой фазы (metallorganic chemical vapor deposition, MOCVD), используемый для этих целей, предполагает использование летучих исходных соединений. Одним из условий успешного управления процессом является изучение летучести прекурсора и его устойчивости при парообразовании. Нами проведено исследование гетерометаллических β -дикетонатов для MOCVD пленок медно-палладиевых сплавов (рис. 1) и для композитных оксидно-фторидных пленок (рис.2) методом переноса в потоке гелия (метод потока). Разработанная методика позволяет с привлечением данных ТГ-ДТА, вакуумной сублимации позволяет определить состав газовой фазы. При сравнении биметальных SSP состава $[\text{CuPdL}_4]$ (**1**) $[\text{Cu}(\text{hfa})_2\text{PdL}'_2]$ (**2**) установлено, что они сублимируют в виде двухъядерных комплексов, фторсодержащий **2** более летучий ($\text{L}'=2$ -метокси-2,6,6-триметилгептан-3,5-дионат; hfa = гексафторацетилацетонат; $\text{L}'=1,1,1$ -трифтор-5-метокси-5-метилгексан-2,4-дионат). Для **1** и **2** получены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны энтальпия и энтропия сублимации [1].

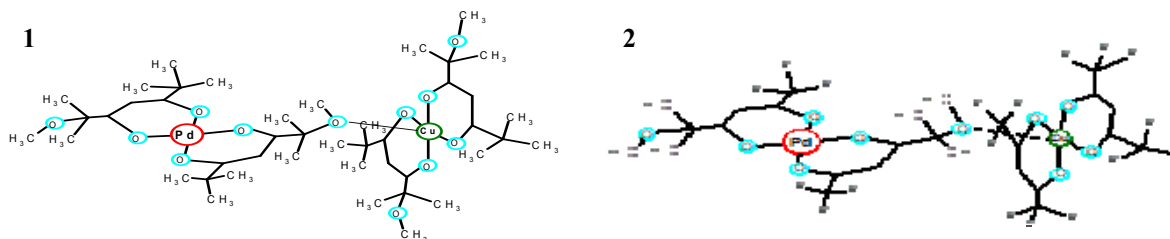


Рис. 1. Строение биядерных Cu-Pd комплексов

Исследование парообразования трехъядерных гетерометаллических комплексов $[\text{PbL}'_2\{\text{M}(\text{hfa})_2\}_2]$ и $[\text{PbL}'_2\{\text{M}(\text{hfa})_2\}_2]$ (рис.2) показало, что они сублимируют в виде трехъядерных молекул и более летучим являются комплексы с фторсодержащим лигандом L' . Для **5** и **7** получены температурные зависимости давления насыщенного пара и рассчитаны энтальпия и энтропия сублимации. Аналогичный подход позволил установить состав пара и термодинамические параметры сублимации четырехъядерного $[\text{Pb}(\text{thd})_2\text{Cu}(\text{hfa})_2]_2$ (thd = тетраметилгептандионат).

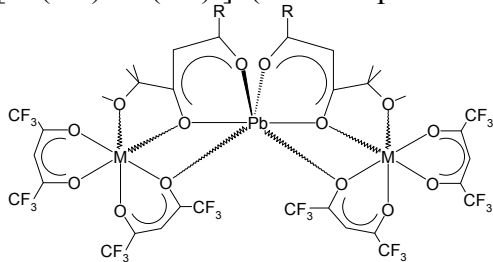


Рис. 2. Строение трехъядерных комплексов:
 $\text{R} = \mathbf{3}, \mathbf{4}: \text{CH}_3, \mathbf{5}, \mathbf{6}: \text{CF}_3, \mathbf{7}, \mathbf{8}: \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00629).

[1] V.V. Krisyuk, S.V. Sysoev, A.E. Turgambaeva et al. //J. Thermal Anal. Calorimetry. 2017. V. 130. P. 1105-1110. doi: 10.1007/s10973-017-6469-z.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПИН-КРОССОВЕРА В КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

^{1,2}Лавренова Л.Г.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

e-mail: ludm@niic.nsc.ru

Явление спин-кроссовера (спинового перехода) в координационных соединениях металлов с электронной оболочкой d^4-d^7 привлекает неизменное внимание и активно исследуется [1-4]. Изменение спиновой мультиплетности в комплексах происходит под воздействием температуры, давления, света определенной длины волны и других факторов. Соединения, обладающие свойством «бистабильности», – способностью к существованию в двух состояниях (низкий спин ($S = 0$) и высокий спин ($S = 2$)) могут применяться для создания устройств молекулярной электроники.

Мы синтезировали и исследовали представительный ряд соединений Fe(II) с азотсодержащими гетероциклическими лигандами: 1,2,4-триазолами, трис(пиразол-1-ил)метанами и 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридином и различными анионами во внешней сфере. Комплексы были изучены методами РФА, РСА, статической магнитной восприимчивости, электронной, ИК-, мессбауэровской и EXAFS спектроскопии. Соединения имеют октаэдрическую структуру координационного полиэдра, узел FeN_6 , и обладают спин-кроссовером (СКО) $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$. В большинстве комплексов спин-кроссовер сопровождается термохромизмом: изменение цвета розовый (пурпурный) \leftrightarrow белый.

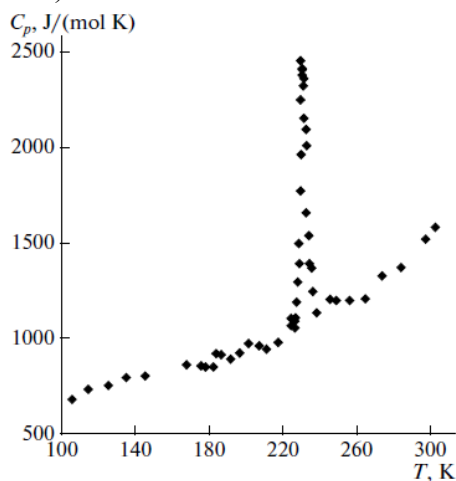


Рис. 1. Зависимость $C_p(T)$ комплекса $[Fe\{HC(3,5-Me_2pz)_3\}_2](NO_3)_2$.

Термодинамические исследования комплексов с СКО и сопоставление магнитных и термодинамических данных необходимы для понимания механизма явления спин-кроссовера в координационных соединениях. Для получения термодинамических данных используют методы адиабатической вакуумной калориметрии (АВК) или дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), которые позволяют определить значения $\Delta_{trs}H$ и $\Delta_{trs}S$ перехода. Как магнетохимические, так и термодинамические данные демонстрируют сильную зависимость между параметрами спин-кроссовера и структурой соединения. Этот эффект обусловлен природой лиганда и внешнесферного аниона, а также влиянием кристаллизационных молекул растворителя.

Важно отметить, что для большинства комплексов $\Delta_{trs}S$ при спиновом переходе существенно выше, чем чисто спиновая величина $\Delta_{el}S$.

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 20-63-46026.

[1] Halcrow M.A. Spin-crossover Materials Properties and Application. – U.K.: J. Wiley&Sons Ltd. 2013. 562 p.

[2] Lavrenova L.G., Shakirova O.G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. P. 670.

[3] Berezovskii G.A., Lavrenova L.G. // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. 103. P. 1063.

[4] Лавренова Л.Г. // Изв. АН. Сер. хим. 2018. № 7. С. 1142.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ
Rb₂MoO₄–R₂(MoO₄)₃–Zr(MoO₄)₂ (R= Al, Fe, Cr, In, Sc Bi)

Логвинова А.В., Базаров Б.Г., Базарова Ж.Г.

Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия

e-mail: Logvinova_Alexsandra@bk.ru

Тройные молибдаты содержащие одно-, трех- и четырехвалентные катионы представляют большой интерес, благодаря своим ионопроводящим и люминесцентным свойствам.

Методом «пересекающихся разрезов» в субсолидусной области впервые исследованы системы Rb₂MoO₄ – R₂(MoO₄)₃ – Zr(MoO₄)₂ (R = Al, Fe, Cr, In, Sc Bi). В системах установлено образование новых тройных молибдатов составов Rb₅RZr(MoO₄)₆ (R = Al, Fe, Cr, In, Sc Bi), RbRZr_{0.5}(MoO₄)₃ (R = Al, Cr, Fe), Rb₂RZr₂(MoO₄)_{6.5} (R = In, Sc, Bi). Образцы для исследования готовили твердофазным синтезом по обычной керамической технологии. В системах выявлены квазибинарные разрезы и проведена триангуляция. Новые тройные молибдаты получали при отжиге стехиометрических количеств реакционных смесей Rb₂MoO₄, R₂(MoO₄)₃ (R = Al, Cr, Fe, In, Sc, Bi) и Zr(MoO₄)₂ в интервале температур 400 – 600°C. Определены термические и кристаллографические характеристики отдельных молибдатов.

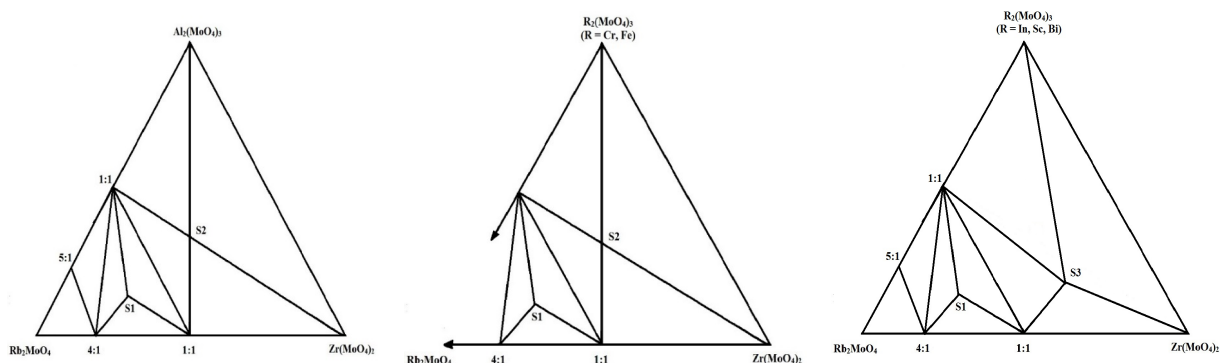


Рис. 1. Фазовые соотношения в системах Rb₂MoO₄ – R₂(MoO₄)₃ – Zr(MoO₄)₂;
 S₁ (5:1:2) - Rb₅RZr(MoO₄)₆, S₂ (1:1:1) - RbRZr_{0.5}(MoO₄)₃, S₃ (2:1:4) - Rb₂RZr₂(MoO₄)_{6.5}

По данным РФА синтезированные молибдаты Rb₅RZr(MoO₄)₆ (R = Al, Fe, Cr, In, Sc Bi) изоструктурны между собой и ранее изученному тройному молибдату Rb₅FeHf(MoO₄)₆ [1], кристаллизуются в гексагональной сингонии, пр.гр. P6₃, Z=2.

Молибдаты RbRZr_{0.5}(MoO₄)₃ (R = Al, Cr, Fe) изоструктурны между собой и ранее изученному тройному молибдату CsFeZr_{0.5}(MoO₄)₃ (кристаллизуются в тригональной сингонии с пр.гр. R $\bar{3}$, Z = 6) [2].

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН, при частичной поддержке РФФИ (проект 18-03-00557а и проект 18-08-00799а).

[1] Базаров Б.Г., Клевцова Р.Ф., Цырендоржиева А.Д. и др. // Журн. Структ. Химии. 2004, 45, № 6, 1038 – 1043.

[2] Намсараева Т.В. Автореф. дис. канд. хим. наук. Иркутск, 2010. – 23 с.

**ТЕРМОХИМИЯ β -ДИКЕТОНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ:
ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРА-СВОЙСТВО**^{1,2}Макаренко А.М., ²Жерикова К.В., ²Игошкин А.М.¹НГУ, Новосибирск, Россия²ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: alexkot2807@yandex.ru

Летучие координационные соединения широко применяются в качестве веществ-предшественников (прекурсоров) для получения различных покрытий и плёнок методом МOCVD. Для оптимизации практических условий осаждения необходимо иметь знания об их давлении паров и термодинамике сублимации/испарения. Условия улетучивания комплексов с различными металлами и лигандами могут значительно отличаться. В данном случае может оказаться весьма полезной термодинамическая модель, которая позволит предсказывать давления паров и термодинамические характеристики прекурсоров. Основой данной модели является корреляция между структурой и составом соединения и его свойствами.

β -Дикетонаты металлов являются распространёнными представителями прекурсоров для процессов МOCVD. В данной работе рассмотрены *трис*-ацетилацетонаты алюминия, хрома, иридия, скандия, индия. Анализ этого ряда соединений позволяет проследить влияние центрального атома на термодинамические характеристики и термические свойства комплексов. *трис*- β -Дикетонатные комплексы скандия были взяты для рассмотрения ряда соединений с различными заместителями в лиганде. Таким образом, подборка этих рядов позволяет проследить влияние как центрального атома, так и конечных заместителей на целевые характеристики соединений (в нашем случае энтальпия и энтропия процессов парообразования). Очевидно, что последние необходимо сравнивать при единой температуре для нахождения взаимосвязей структура-свойство. Однако значения этих характеристик рассмотренных соединений практически всегда приводятся при произвольной температуре ввиду особенностей эксперимента. Для отнесения их к единой температуре необходимо знать значения разности молярных изобарных теплоёмкостей газовой и конденсированной фаз. В данной работе предложены различные методики оценки разности теплоёмкостей. По рассмотренным комплексам тщательно собраны термодинамические литературные данные и получены новые данные методом потока. Все термодинамические характеристики из опубликованных и экспериментальных данных были отнесены к 298.15 К. С помощью анализа зависимости свойств от структуры мы доказали внутреннюю согласованность этих данных. На этом основании мы определили влияние центрального атома и лиганда на физико-химические свойства рассмотренных комплексов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФ (проект № 20-15-00222). Авторы благодарят Стабникова П.А. и Викулову Е.С. за предоставление образцов ацетилацетонатов алюминия и индия.

МОНОКРИСТАЛЛЫ И ТЕРМОДИНАМИКА: СИСТЕМА $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{WO}_4$

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

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Монокристаллы молибдатов и вольфраматов элементов первой и второй групп широко используются как сцинтилляционные материалы, в частности, для регистрации редких событий, к которым относится двойной безнейтринный бета-распад. Известно, что Нобелевская премия по физике в 2015 году была присуждена за изучение природы нейтрино [1]. Монокристаллы в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{WO}_4$ с изотопами молибдена и вольфрама хорошо подходят для поиска двойного безнейтринного бета-распада. Все увеличивающиеся требования к монокристаллам, используемым для поиска редких событий, ведет к необходимости детального физико-химического исследования включающих эти кристаллы систем.

Настоящая работа посвящена систематическому изучению термодинамических свойств в системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{WO}_4$ и нахождению корреляционных зависимостей термодинамических характеристик со структурными параметрами.

Монокристаллы $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ ($x = 0.05\text{--}0.15$) были выращены низкоградиентным методом Чохральского (LTG Cz) из расплавов высокочистых карбоната лития, оксида молибдена и вольфрама [2]. Характеризация монокристаллов выполнена рентгенофазовым и химическими анализами. Монокристалл состава $\text{Li}_2\text{W}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_4$ выращен впервые. Все монокристаллы имеют структуру фенакита. Для определения термодинамических характеристик использовали методы реакционной [3] и ДСК калориметрии [4].

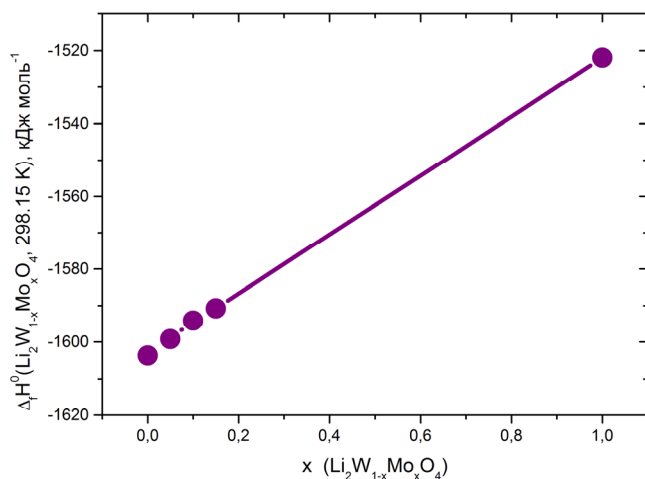


Рис. 1. Зависимость $\Delta_f H^0(\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4)$ от x

Методом реакционной калориметрии определены стандартные энтальпии образования, энтальпии решеток, энергии стабилизации $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$. Показано, что зависимости этих величин от x – линейны. Соединения $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ в несколько раз термодинамически более стабильны, чем молибдаты и вольфраматы второй группы. Показано, что теплоемкости $\text{Li}_2\text{W}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$ в интервале температур 100–915 К не имеют фазовых переходов, что важно для практического использования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00095).

[1] Kajita T., Kearns E., Shiozawa M. //Nucl. Phys. B. 2016. V. 908. P. 14–29.

[2] Borovlev Yu.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N. et al. //J. Cryst. Growth. 2001. V. 229. P. 305–311.

[3] Matskevich N.I., Wolf Th., Pochivalov Yu.I. //Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 2581.

[4] Matskevich N.I., Wolf Th., Stankus S.V. et al. //J. Therm. Anal. Calorim. 2017. V. 130. P. 1125–1131.

СРАВНЕНИЕ СТРУКТУР ИОННОЙ ЖИДКОСТИ И НЕЙТРАЛЬНОЙ СМЕСИ СХОЖИХ МОЛЕКУЛ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ. МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ.

Шелепова Е.А., Медведев Н.Н.

¹ИХКГ СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

e-mail: nikmed@kinetics.nsc.ru

Методом крупнозернистой молекулярной динамики получены модели ионной жидкости (гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия) и соответствующие ему модели незаряженной смеси тех же молекул, но с нулевыми зарядами. Моделирование проведено в интервале температур от 300 до 600К. Используя парциальные функции радиального распределения для анионной и катионной подсистем, изучены дальние структурные корреляции. Показано, что для ионной жидкости характерно чередование анионов и катионов, рис. 1. Для нейтральной смеси соответствующие подсистемы ведут себя как в простых жидкостях, т.е. согласно законам плотной неупорядоченной упаковки непроницаемых частиц.

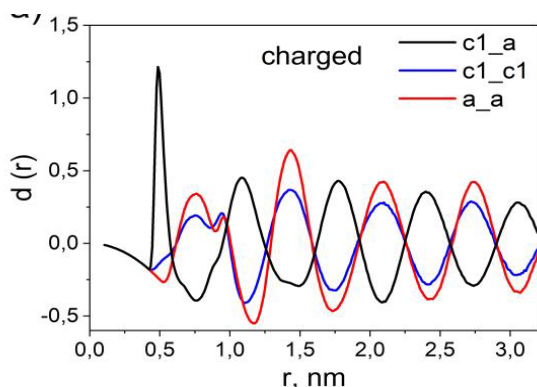


Рис. 1. Парциальные функции $g^2(g(r)-1)$ для анионов (a-a), катионов (c1-c1) и перекрестная (c1-a) для ионной жидкости

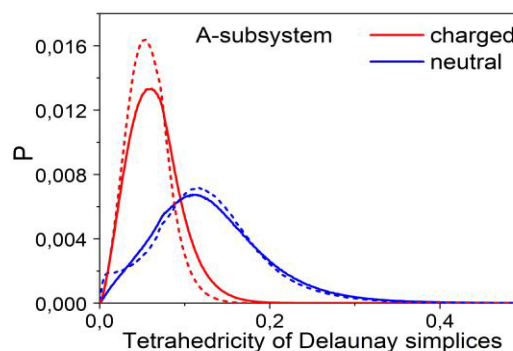


Рис. 2. Распределения тетраэдричности симплексов Делоне для анионной подсистемы. Красные - ионная жидкость, синие - нейтральная смесь. Пунктир - 300К, сплошная - 600К

Локальная структура исследована с помощью симплексов Делоне, которые представляют взаимно-ближайшие четверки атомов. Показано, что анионы в ионной жидкости образуют конфигурации выраженной тетраэдрической формы с катионом между ними. Соответственно, катионы образуют тетраэдрические конфигурации вокруг аниона. В незаряженной смеси таких структур нет. Анализ моделей для разных температур показывает, что принципиальные различия между структурами заряженной и незаряженной подсистем сохраняются на всем рассмотренном температурном интервале. С ростом температуры наблюдается общее размытие структуры, однако различия между подсистемами остаются прежними. В частности, сохраняется тетраэдрическая форма локальных конфигураций анионов (катионов) в ионной жидкости при всех температурах, тогда как для незаряженных систем они всегда намного более искаженные, рис. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00045).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ FE-AS-S

¹Новожилова О.С., ¹Старых Р.В., ²Синёва С.И.

¹ООО “Институт Гипроникель”, Санкт-Петербург, Россия

²The University of Queensland, 80, Meiers road, Indooroopilly, QLD, Australia, 4067

e-mail: kafedra-cm@yandex.ru

Поиск и изучение эффективных способов переработки мышьяка, содержащегося в многокомпонентных рудах в нетоксичные соединения пригодные для дальнейшей переработки или хранения в настоящее время является актуальной задачей цветной металлургии. Данная работа посвящена разработке методики синтеза образцов и экспериментальному изучению фазовых равновесий в мышьяк содержащих системах.

Синтез соединений, содержащих мышьяк является довольно сложным процессом и зависит от факторов, связанных с высоким парциальным давлением мышьяка, серы и их соединений при высоких температурах. Избыточное давление внутри ампулы из кремнезема приводит к их разрушению при синтезе образцов. Поэтому традиционной метод синтеза образцов в герметичных кварцевых ампулах [1, 2] был модифицирован и адаптирован для синтеза составов многокомпонентных систем, содержащих летучие соединения.

Разработанный метод синтеза образцов [3] состоит из нескольких этапов. Первый этап – длительный нагрев образцов в специально сконструированной печи высокого давления с внешним давлением 50 бар при 900°C. Второй этап состоит из стандартного нагрева при давлении 1 атм от температуры окружающей среды до 1200°C. Полученные образцы исследуются с помощью комплекса аналитических методов, а именно: дифференциального термического анализа (ДТА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). ДТА – эксперименты проводятся в специально разработанной ампуле из диоксида кремния малого объема, подходящей под стандартный тигель ДТА из оксида алюминия.

Для обоснования разработанной методики синтеза были получены и исследованы указанными методами три арсенида железа различного состава. Порошки железа и мышьяка высокой чистоты смешивали в соотношении, соответствующем интервалам гомогенности соединений AsFe, As₂Fe и AsFe₂, помещали в вакуумированные и запаянные ампулы и в дальнейшем подвергали нагреву для исследования фазовых переходов, структуры и состава. Полученные арсениды железа характеризуются практически однородной структурой, соответствуют заданным составам и обнаруживают предсказанные фазовые переходы.

Таким образом, разработанный метод может быть использован для исследования фазовых равновесий в многокомпонентных системах, содержащих мышьяк или другие летучие соединения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24166.

[1] M.O. Patovskaya, R.V. Starykh, S.I. Sinyova, Liquidus and Solidus Surfaces in the Quaternary Fe-Cu-Co-S System. Part I: The Ternary Cu-Co-S System. Metall. Mater. Trans. B. 45B, 1757–1768.

[2] M.O. Patovskaya, S.I. Sinyova, and R.V. Starykh, Phase Equilibria in the Ternary Fe-Co-S system. CALPHAD, 2017, 59, p 31-39.

[3] S. Sineva, R. Starykh, O. Novozhilova, A. Kostyanko, E. Trofimov, D. Zherebtsov, Development of Experimental Approach for the Phase Equilibria Study of Arsenic-Containing Systems. J. Phase Equilib. Diffus., 2019, 40, p 802-809

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНОЙ СЕТКИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ CdS В ОБЪЕМЕ СТЕКЛА

Попов И.С., Еняшин А.Н.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: popov@ihim.uran.ru

Наночастицы CdS обладают рядом уникальных фотокаталитических и оптических свойств. Внедрение таких наночастиц в стекло или аморфный SiO₂ может повысить их устойчивость к агломерации и окислению, позволяя расширить область применения CdS. Методика синтеза наночастиц CdS в стекле состоит из двух стадий: плавления CdS-содержащего стекла до однородной прозрачной массы и повторной термической обработки с образованием наночастиц в объеме стекла. Однако на текущий момент отсутствует исчерпывающая информация о фазовых равновесиях и строении интерфейса между наночастицами и стеклом, а также о влиянии химического состава стекла на процесс формирования наночастиц.

В данной работе методами молекулярной механики с использованием парных потенциалов для межатомных взаимодействий исследованы композитные наночастицы типа ядро@оболочка: CdS@SiO₂ и CdS@Na₂SiO₃. Ядро CdS диаметром 4 нм и оболочка SiO₂ или Na₂SiO₃ толщиной 2 нм имели стехиометрический состав. Рассматривалась возможность существования ядра CdS как в фазе вюрцита, так и в фазе сфалерита. Моделирование проводилось на временных интервалах 0.1 нс при температурах от 300 до 1500 К.

Обнаружено, что оболочка SiO₂ инертна и не оказывает значимого воздействия на ядро CdS в наночастицах CdS@SiO₂. Ядро CdS в фазе сфалерита демонстрирует большую термодинамическую устойчивость при температурах до 800 К, чем ядро в фазе вюрцита. Однако с ростом температуры аморфизация ядра в фазе сфалерита происходит быстрее. Напротив, оболочка Na₂SiO₃ взаимодействует с ядром CdS при повышенных температурах: наблюдается катионный обмен, сопровождающийся разрушением кристаллической структуры ядра (рис. 1). Ионы Na проникают в ядро, в то время как атомы Cd диффундируют в оболочку. Миграция атомов S из ядра в оболочку незначительна. Фаза ядра не оказывает влияния на катионный обмен. Более активное взаимодействие CdS с Na₂SiO₃ по сравнению с SiO₂ возможно благодаря более рыхлой и гибкой структуре силикатной сетки, обеспечивающей высокую подвижность атомов Na.

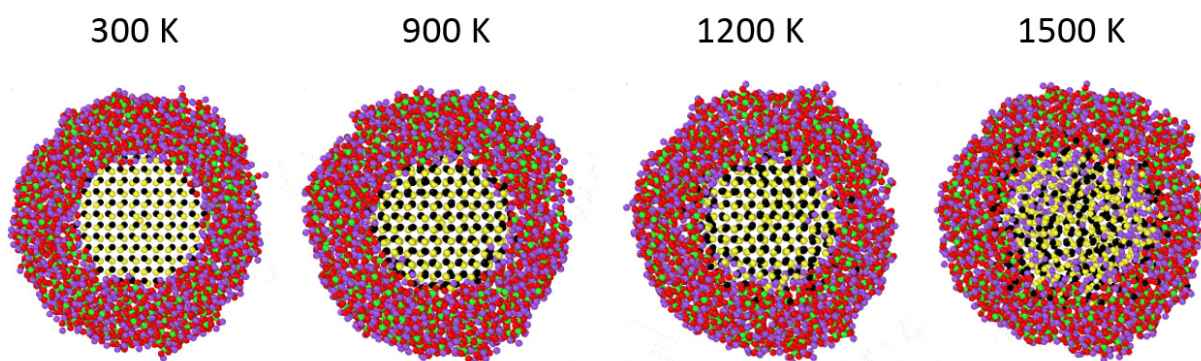


Рис. 1. Результаты молекулярной динамики наночастицы CdS@Na₂SiO₃ при различных температурах. Ядро CdS первоначально находится в фазе вюрцита. Цветовая кодировка: Cd – черный, S – желтый, Na – фиолетовый, Si – зеленый, O – красный. Наночастица приведена в разрезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 17-79-20165)

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Er}_2\text{S}_3-\text{EuS}$

Русейкина А.В., Рудых Е.М.
ТюмГУ, Тюмень, Россия
e-mail: e.m.rudykh@mail.ru

Фазовые равновесия в системе $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Er}_2\text{S}_3-\text{EuS}$ изучены по изотермическому сечению при 970 К и по политермическим разрезам методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенофазового, микроструктурного анализов 50 образцов различного химического состава (рис. 1). При триангуляции системы выделены 7 вторичных систем: $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuErCuS}_3-\text{EuS}$, $\text{EuS}-\text{EuErCuS}_3-\text{EuEr}_2\text{S}_4$, $\text{ErCuS}_2-\text{EuErCuS}_3-\text{EuEr}_2\text{S}_4$, $\text{ErCuS}_2-\text{Er}_2\text{S}_3-\text{EuEr}_2\text{S}_4$, EuErCuS_3 – составы из области твердого раствора (ТР) Cu_3ErS_3 , $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuErCuS}_3-\text{ТР } \text{Cu}_3\text{ErS}_3$, $\text{ErCuS}_2-\text{EuErCuS}_3-\text{ТР } \beta\text{-Cu}_3\text{ErS}_3$. В системе при соотношении исходных компонентов $2\text{EuS}:1\text{Cu}_2\text{S}:1\text{Er}_2\text{S}_3$ образуется соединение EuErCuS_3 ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, структурный тип Eu_2CuS_3 , параметры э.я.: $a = 10.1005(2) \text{ \AA}$, $b = 3.91255(4) \text{ \AA}$, $c = 12.8480(2) \text{ \AA}$. Соединение EuErCuS_3 находится в равновесии со следующими фазами: ErCuS_2 , ТР Cu_2S , ТР EuS , EuEr_2S_4 , ТР $\beta\text{-Cu}_3\text{ErS}_3$.

Фазовая диаграмма системы $\text{ErCuS}_2-\text{EuS}$ с образованием инконгруэнтно плавящегося при $1735 \pm 10 \text{ К}$ соединения EuErCuS_3 ($1\text{ErCuS}_2:1\text{EuS}$) и областью ТР на основе EuS , между фазами $\text{ErCuS}_2-\text{EuErCuS}_3$ образуется эвтектика. Координаты эвтектики: $1507 \pm 10 \text{ К}$, 19 мол. % EuS . На термограммах ДСК образцов состава 20-89 мол. % EuS зафиксированы три тепловых эффекта, усредненная температура проявления которых, совпадает с температурой проявления тепловых эффектов в соединении EuErCuS_3 ($1524 \pm 10 \text{ К}$, $1575 \pm 6 \text{ К}$, $1602 \pm 5 \text{ К}$) и подтверждает наличие высокотемпературных полиморфных переходов у соединения EuErCuS_3 . Составлены уравнения материального баланса фаз, участвующих в невариантных фазовых превращениях и определены теплоты фазовых превращений.

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{EuErCuS}_3$ эвтектического типа с образованием области ТР на основе полиморфных модификаций Cu_2S приведена на рис. 1. Горизонталь инконгруэнтного плавления ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ лежит в координатах 1.5-13 мол. % EuErCuS_3 при $1254 \pm 2 \text{ К}$. Координаты эвтектики между фазами Cu_2S и EuErCuS_3 составляют 15 мол. % EuErCuS_3 , $1213 \pm 7 \text{ К}$. В образцах 39-92.3 мол. % проявляются невариантные тепловые эффекты, характеризующие высокотемпературные полиморфные переходы соединения EuErCuS_3 .

Системы $\text{EuEr}_2\text{S}_4-\text{EuErCuS}_3$, $\text{ErCuS}_2-\text{EuErCuS}_3$ являются квазибинарными сечениями системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Er}_2\text{S}_3-\text{EuS}$. Согласно данным РФА и МСА при температуре изотермического сечения в равновесии находятся сопряженные фазы.

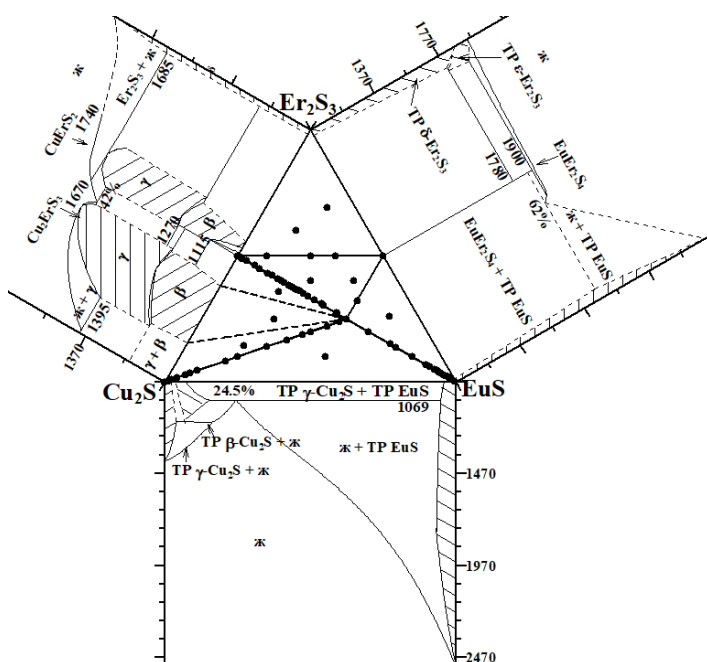


Рис. 1. Положения коннод в системе $\text{EuS}-\text{Er}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}$.

Точки - изученные образцы

КРАТКИЙ ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

^{1,2}Рычков Д.А.

¹НГУ, Новосибирск, Россия

²ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: rychkov.dennis@gmail.com

Химия высоких давлений и особенно кристаллография быстро развиваются в последние десятилетия. Известно, что эффекты высокого давления изначально изучаются, в основном, физиками и геологами. Тем не менее, новые формы органических веществ также востребованы промышленностью. Производство различных форм активных фармацевтических ингредиентов является актуальной темой кристаллографии органических веществ и может быть использовано на практике. [1] Среди прочего, можно найти применение высокого давления как нетривиального способа получения новых полиморфных модификаций желаемых веществ. Несколько групп проводят обширную работу по изучению многих органических веществ на предмет новых фаз при высоком давлении. В настоящее время насчитывается более 1000 структур высокого давления по данным CCDC, и их количество неуклонно растет.

Таким образом, можно понять, что исследование фазовых переходов под высоким давлением в молекулярных кристаллах является важной областью современной химии и, как любое перспективное направление, следует изучать как экспериментально, так и расчетными методами.

В этой работе описаны основные расчетные методы для исследования фазовых переходов под высоким давлением в молекулярных кристаллах, показаны их преимущества и недостатки.

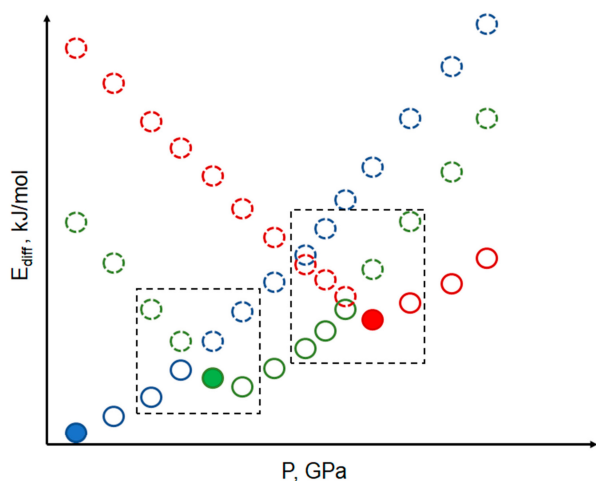


Рис. 1. Схематическое изображение расчетных энергетических параметров ($\Delta U_{\text{crystal}}$, ΔH и т. д.)

Подчеркивается взаимосвязь экспериментальных и вычислительных методов, что свидетельствует о важности энергетических расчетов в этой области. Основываясь на нашем глубоком понимании ограничений методов, мы предложили наиболее удобную схему для компьютерного исследования изменений кристаллической структуры под высоким давлением. Наконец, кратко обсуждаются проблемы и возможные пути прогресса в исследованиях фазовых переходов под высоким давлением в органических соединениях. [2]

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-00154).

[1] J. Bernstein, // Oxford University Press, New York, 2002.

[2] D.A. Rychkov // Crystals. 10 (2020) 81.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСНЫХ СВОЙСТВ ЕВРОПИЯ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

¹Самошкин Д.А., ¹Агажанов А.Ш., ¹Станкус С.В.

¹ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: d.a.samoshkin@gmail.com

Повышенный интерес к изучению свойств редкоземельных металлов (РЗМ) обусловлен перспективами их использования в различных отраслях науки и техники, а также возможностью решения одной из важнейших задач – определение связи электронного строения вещества с его структурой и физическими свойствами в конденсированном состоянии. Тем не менее, до настоящего времени многие свойства РЗМ экспериментально не исследованы, либо изучены недостаточно подробно. В литературе практически отсутствует экспериментальная информация о коэффициентах переноса тепла европия в конденсированном состоянии, за исключением работы [1], в которой приводятся данные по температуропроводности для твердого Eu в интервале температур 550–965 К. Также в работе [2] представлены значения теплопроводности европия при комнатной температуре, рассчитанные по закону Видемана-Франца. Оригинальных работ, в которых бы проводились измерения переносных свойств жидкого европия, найти не удалось. Таким образом, целью данной работы являлось экспериментальное исследование коэффициентов переноса тепла европия в широком интервале температур твердого и жидкого состояний, включая область плавления-кристаллизации.

Экспериментальные данные по теплопроводности европия, полученные в настоящей работе, вместе с результатами других исследований представлены на рис. 1.

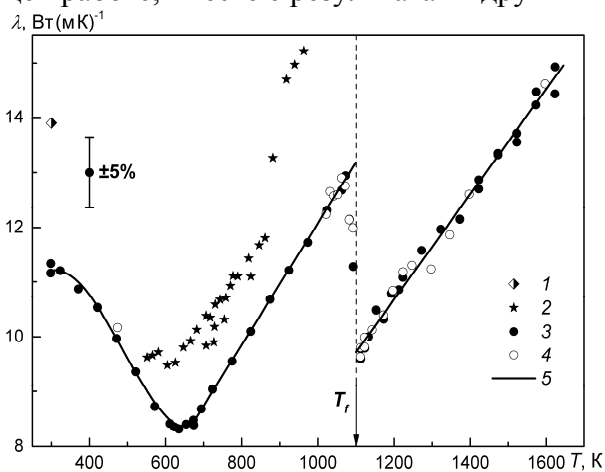


Рис. 1. Теплопроводность европия: 1 – [2]; 2 – [1]; 3, 4 – наши измеренные значения, полученные при нагреве и охлаждении, соответственно; 5 – аппроксимация.
 $T_f = 1100$ К – температура плавления

Измерения теплопроводности и температуропроводности европия были проведены в интервале температур 298–1625 К методом лазерной вспышки на экспериментальной установке LFA-427 фирмы NETZSCH. Погрешность измерения коэффициентов переноса тепла составляла 4–6%. Для твердого европия в интервалах 298–550 К, 965–1100 К и расплава данные получены впервые. Установлено аномальное изменение коэффициентов переноса тепла европия в твердом состоянии. Показано, что причина появления минимума на температурных зависимостях теплопроводности и температуропроводности не находит теоретического объяснения.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИТ СО РАН (АААА-А17-117022850029-9).

[1] Зиновьев В.Е., Гельд П.В., Соколов А.Л. //ФТТ. 1976. Т. 18, № 5. С. 1329–1332.

[2] Jolliffe B.W., Tye R.P., Powell R.W. //Journal of the Less Common Metals. 1966. Vol. 11, No. 6. P. 388–394.

СВЯЗЬ МОРФОЛОГИИ АТОМНО ГЛАДКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ В НАНОДИАПАЗОНЕ ХАРАКТЕРНЫХ РАЗМЕРОВ

^{1,2}Чернышев А.П.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГТУ, Новосибирск, Россия

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

В процессе получения атомно гладкой поверхности формируется поверхностная террасно-ступенчатая наноструктура (ТСН). Атомарно гладкие поверхности к настоящему времени получены для ряда кристаллических веществ. И ряд таких веществ непрерывно расширяется. Чтобы описать ТСН широкого круга веществ, удобно использовать термодинамический подход. Он позволяет с единых позиций описать морфологию и динамику изменения ТСН при термообработке различных по составу и структуре химических соединений.

В настоящей работе с единой термодинамической точки зрения теоретически объяснена эволюция морфологии ТСН атомно гладких поверхностей монокристаллов семейства лангасита, семейства магнетоплюмбита и ряда оксидов при термической обработке с учетом характерного размера монокристаллов. Показано, что интенсивная реконструкция ТСН атомно гладких поверхностей макроскопических тел начинается при гомологической температуре $\Theta(\infty) = 0.6 - 0.75$. Значительное изменение морфологии ТСН происходит при температуре плавления поверхности Θ_s (при $\Theta \geq \Theta_s$). Кинетика изменений морфологии определяется «капиллярными» явлениями при $\Theta < \Theta_s$.

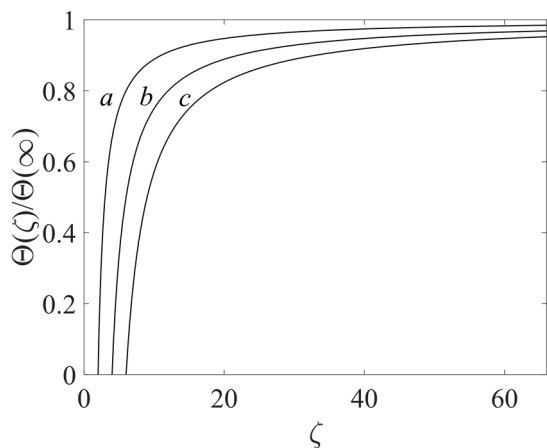


Рис. 1. Зависимость гомологической температуры нанобъекта $\Theta(\zeta)$

от его приведенного размера ζ для:
а) тонкой пленки, б) нанопроволоки
и в) сферической наночастицы.

На Рис. 1 показана взаимосвязь между приведенной гомологической температурой $\Theta(\zeta)/\Theta(\infty)$ и морфологией нанобъектов. Расчеты проводились для наночастиц, нанопроволоки и тонких пленок с характерными размерами до $66h$. Как следует из рисунка, влияние морфологии на гомологическую температуру уменьшается в ряду от наночастиц к тонким пленкам. Теоретический расчет показывает, что $\Theta(\zeta)/\Theta(\infty) = 0.95$, если характерный размер тонких пленок, нанопроволок и наночастиц составляет $21h$, $42h$ и $63h$, соответственно. Здесь h – межатомное расстояние, $\Theta(\infty)$ – гомологическая температура макроскопического тела. Таким образом, при характерных размерах нанобъектов, которые больше этих значений, размерным эффектом можно пренебречь.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2020-0001).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТОВ МЕТАЛЛОВ

Черняйкин И.С., Беспятов М.А.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: cherny@niic.nsc.ru

Дипивалоилметанаты металлов, как и другие бета-дикетонаты, обладают высоким давлением пара при довольно низких температурах. Это позволяет использовать их в качестве прекурсоров в CVD-процессах. В этом случае для изучения природы летучести, условий равновесия для систем кристалл-газ и некоторых других параметров необходимы данные о низкотемпературных термодинамических свойствах участвующих в процессе веществ. Получение, изучение и накопление экспериментальных данных по термодинамическим свойствам бета-дикетонатов, и дипивалоилметанатов в частности, значительно отстают от практических потребностей. Возможность расчета термодинамических характеристик сложных объектов посредством теоретического моделирования в настоящее время ограничена из-за отсутствия данных о многих силовых постоянных и надежных данных о параметрах потенциала межатомного взаимодействия. Следовательно, необходимо не только экспериментально определять термодинамические свойства конкретных веществ, но и искать некоторые эмпирические и полуэмпирические зависимости для оценки и приближенного расчета этих свойств.

В этой работе рассматриваются все имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные по низкотемпературной теплоемкости дипивалоилметанатов металлов с целью выявления закономерностей в поведении термодинамических свойств. Теплоемкость соединений вида $M^{n+}(C_{11}H_{19}O_2)_n$ (где $M = Al, Fe, Co, Cu, Y, Zr, Ru, Pd, La, Eu, Tb, Tm$) была измерена адиабатическим методом в интервале температур от 5 до 300 К. Было обнаружено, что данные о теплоемкости, нормированные на число атомов в молекуле, имеют близкие значения в широкой области температур. Эти комплексы имеют одинаковые лиганды. Отмеченные особенности структуры в изолигандном ряду определяют одинаковость высокочастотной части их спектра и обуславливают наблюдаемое поведение теплоемкости этих соединений. Близость кривых теплоемкости в приведенных координатах для изученных дипивалоилметанатов металлов позволяет прогнозировать термодинамические характеристики для других комплексов из данного ряда, для которых отсутствуют экспериментальные данные. Этот результат соответствует обнаруженным ранее закономерностям поведения термодинамических свойств для бета-дикетонатов металлов [1,2,3] и позволяет обобщить эти закономерности для любых изолигандных групп вне зависимости от числа лигандов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00385).

- [1] Bespyatov M.A., Naumov V.N. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 46–51.
- [2] Bespyatov M.A. // J. Chem. Thermodynamics 2020. V. 147. P. 106123.
- [3] Cherniaikin I.S., Bespyatov M.A., Naumov V.N. // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017), June 26–30, 2017, Novosibirsk, Russia, P. 122.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД ДЛЯ АНАЛИЗА СПЛАВА $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$
В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ
ПРИ МНОГОКРАТНЫХ МАРТЕНСИТНЫХ СОСТОЯНИЯХ**

¹Чуракова А.А., ²Каюмова Э.М.
¹ИФМК УФИЦ РАН, Уфа, Россия
²УГНТУ, Уфа, Россия
e-mail: churakovaa_a@mail.ru

Сплавы на основе никелида титана ($TiNi$) принадлежат к классу функциональных материалов с эффектами памяти формы (ЭПФ), обусловленными термоупругими мартенситными превращениями «B2-B19'», протекающими в диапазоне температур, близких к комнатным [1-2]. Благодаря этому они нашли широкое применение в самых различных отраслях: в космонавтике, медицине и промышленности. Проведенные ранее исследования по влиянию многократных мартенситных превращений позволили обнаружить некоторые закономерности в поведении сплавов $TiNi$ [2-4]. Представляет интерес исследование влияния многократных мартенситных превращений с большим количеством циклов на микроструктуру и свойства сплава $TiNi$ в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состояниях с применением термодинамического анализа. В качестве материала исследования был выбран застехиометрический сплав $Ti_{49.2}Ni_{50.8}$. Калориметрическое тестирование материала осуществлялось на дифференциальном сканирующем калориметре Mettler Toledo DSC822e в Санкт-Петербургском государственном университете. Согласно полученным данным при прямом мартенситном превращении (ПМП) на кривых ДСК для КЗ и УМЗ состояний наблюдается один четкий пик, при обратном мартенситном превращении (ОМП) для УМЗ появляются эндотермические пики, это связано с появлением высокотемпературной аустенитной фазы B2 из мартенситной фазы B19' (точка A_n). В случае КЗ состояния при ОМП наблюдаются четкие экзотермические пики. Энергии превращений в крупнозернистом состоянии несколько выше, чем в ультрамелкозернистом, что может указывать на то, что процесс фазовой перестройки в сплаве с КЗ структурой протекает интенсивнее, что в свою очередь связано с размером структурных элементов и значениями внутренних напряжений (в КЗ состоянии – размер зерна больше, чем в УМЗ). Изменение других термодинамических параметров (энтропии и энтальпии) имеет разнонаправленный характер. Исследования УМЗ состояния показали, что с увеличением числа циклов на кривой зависимости теплового потока от температуры появляется второй пик, а это в свою очередь соответствует тому, что превращение B2 в B19' происходит как непосредственно в мартенситную B19', так и через промежуточную R-фазу. В результате многократных фазовых превращений в сплаве происходит смещение температур превращения в область более низких температур и в КЗ, и в УМЗ состоянии. Такое изменение обусловлено накоплением дефектов в структуре, которые препятствуют протеканию превращения. Пиковые температуры превращений (M_p , A_p), которые косвенно свидетельствуют о гистерезисе превращения, меняются аналогично температурам начала и конца превращения. Согласно полученным расчетам, изменение диссипативной энергии определяет изменение гистерезиса превращений в КЗ и УМЗ состоянии.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-72-00075).

- [1] Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V. // Progress in Material Science. 2000. V. 45. P. 103–189.
[2] Miyazaki S., Igo Y., Otsuka K. // Acta metallurgica. 1986. V.34, no.10. P. 2045–2051.
[3] Сибирев А. В. /Дис. ... канд. физ.- мат. наук. Санкт-Петербург, 2014. – 132 с.
[4] Чуракова А.А., Гундеров Д.В., Лукьянов А.В., Лебедев Ю.А. // «Письма о материалах». 2013. Т.3. С. 166–168.

УТОЧНЕНИЕ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ Cu-Pd С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

^{1,2}Шубин Ю.В., ¹Попов А.А., ^{1,2}Плюснин П.Е., ³Шарафутдинов М.Р., ^{1,2}Коренев С.В.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Новосибирск, Россия

³ИХТТuM СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: shubin@niic.nsc.ru

Равновесная фазовая диаграмма Cu-Pd повторно экспериментально исследована в субсолидусной области температур 300–680°C методом порошковой рентгенографии с использованием высокотемпературного метода. Для сокращения времени отжига, необходимого системе для достижения равновесного состояния, в качестве исходных использовались наноразмерные образцы с характерным размером кристаллитов 5–15 нм. Подтверждено существование в системе всех известных ранее фаз: фазы неупорядоченных твердых растворов на основе гранецентрированной кубической решетки меди – $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ (A1), одномерной длиннопериодной сверхструктуры $\text{Cu}_{21}\text{Pd}_7$ (1D–LPS), интерметаллидных сплавов Cu_3Pd (L1₂) и CuPd (B2), за исключением двухмерной длиннопериодной сверхструктуры (2D–LPS).

Определены концентрационные диапазоны гомогенности всех твердых фаз, существующих в системе Cu-Pd, при различных температурах. Наибольшее отклонение пределов растворимости наблюдалось для границы области существования фазы Cu_3Pd богатой палладием (25-30 ат.% Pd) и для границы области существования фазы $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x$ богатой медью (>55 ат.% Pd). На основании представленных экспериментальных результатов предложена модифицированная фазовая диаграмма системы Cu–Pd.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00777-а).

**МОДЕЛЬ СТРУКТУРЫ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА.
АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ПРОВОДИМОСТЬ**

¹Ямалетдинов Р.Д., ²Катков В.Л., ³Никифоров Я.А.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ЛТФ ОИЯИ, Дубна, Россия

³НГУ, Новосибирск, Россия

e-mail:yamaletdinov@niic.nsc.ru

В данной работе мы представляем успешный подход моделирования частично фторированных графеновых структур. Простая в вычислительном отношении модель, оптимизированная для большого набора данных DFT, быстро и точно предсказывает экспериментально наблюдаемые структуры. На основе анализа структурного разнообразия фторированного графена в широком диапазоне температур синтеза идентифицированы общие структурные закономерности и определены условия их достижения. Кроме того, чтобы облегчить дальнейшие исследования фторированного графена, мы представляем готовый к использованию код GenCF, реализующий описанный генератор структур.

Исследованы электронные транспортные свойства фторированного графена в широком диапазоне степеней фторирования и упорядоченности системы [2]. Обнаружена сильная корреляция между неоднородностями в распределении фтора и электронными свойствами. В частности, предложенное рассмотрение позволяет воспроизвести как экспериментально наблюдаемую электронно-дырочную асимметрию в транспортных свойствах фторированного графена, так и недавно обнаруженный пик проводимости при 10% -ном содержании фторида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-60012).

[1] Yamaletdinov, R. D., Nikiforov, Y. A., Bulusheva, L. G. & Okotrub, A. V. Fluorine patterning of graphene: Effects of fluorine content and temperature.// arXiv: 2007.14765. (2020).

[2] Yamaletdinov, R. D., Katkov, V. L., Nikiforov, Y. A., Okotrub, A. V. & Osipov, V. A. Effect of Fluorine Patterns on Electronic Transport in Fluorinated Graphene.// Adv. Theory Simulations 3, 1900199 (2020).

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВА RbBi₂ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Агажанов А.Ш., Абдуллаев Р.Н., Самошкин Д.А., Станкус С.В.
 ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия
 e-mail: scousekz@gmail.com

Жидкие сплавы «щелочной металл – висмут» относятся к системам, в которых помимо металлического характера межатомного взаимодействия в той или иной степени проявляется тенденция к образованию ионной связи. Концентрационные зависимости некоторых термодинамических свойств таких жидких систем (молярный объем, коэффициент теплового расширения, энтропия смешения, электросопротивление и пр.) демонстрируют сильные отклонения от законов идеального раствора [1]. Согласно современным представлениям эти эффекты обусловлены наличием ассоциированных ионных комплексов в расплавах [2]. Развитие теоретических представлений о структуре подобных жидких сплавов сдерживается, в частности, из-за недостатка экспериментальной информации об их теплофизических и, в том числе, транспортных свойствах. По нашим сведениям, теплопроводность (λ) жидких сплавов системы Rb-Bi до настоящего времени не измерялась.

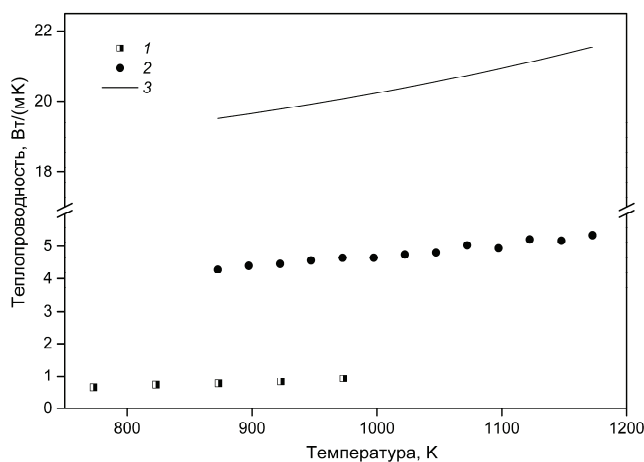


Рис. 1. Теплопроводность.

1 – [4], 2 – наши данные для RbBi₂, 3 – зависимость λ_{add}

Результаты измерений теплопроводности λ жидкого сплава RbBi₂ в интервале температур 873–1173 К представлены на рис. 1. Как видно из графика, расплав RbBi₂ имеет низкие значения теплопроводности, характерные для жидких солей, как например, λ фторидной соли F-Li-Na-K [4], причем величина λ исследуемого сплава примерно в 5 раз меньше значений λ_{add} , рассчитанных по правилу аддитивности с атомарными коэффициентами. Полученные данные косвенно подтверждают существующие представления [2] о наличии в жидких сплавах рубидий–висмут интерметаллических комплексов с частично ионным характером межатомного взаимодействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 16-19-10023-П)

- [1] Самсонов Г.В., Абдусялимова М.Н., Черногоренко В.Б. *Висмутиды*. Киев: Наукова думка, 1977. 138 с.
 [2] Van der Lugt W. // *Physica Scripta*. 1991. Vol. 1991, No. T39. P. 372–377.
 [3] Agazhanov A.Sh., Abdullaev R.N. et al. // *Fusion Eng. Des.* 2020. Vol. 152, No. 111456. P. 1–5.
 [4] An X., Cheng J., Yin H. et al. // *Int. J. Heat Mass Tran.* 2015. Vol. 90. P. 872–877.

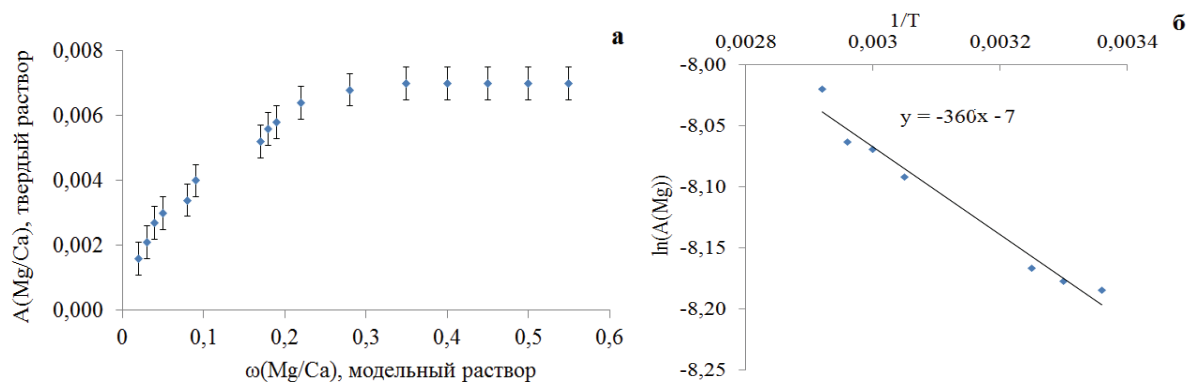
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ВХОЖДЕНИЯ «ДЕФЕКТНЫХ» ИОНОВ Mg^{2+} В СТРУКТУРУ ОКСАЛАТА КАЛЬЦИЯ

Александрова А.Д., Цыганкова А.Р., Филатов Е.Ю., Плюсин П.Е., Губанов А.И.
НГУ, Новосибирск, Россия
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: a.aleksandrova5@g.nsu.ru

подавляющее большинство почечных камней образовано оксалатом кальция. Результаты АЭС ИСП анализа данного типа камней свидетельствуют о присутствии следующих примесных элементов Ba, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Sr, Zn в заметных количествах. Наибольший интерес вызывает примесь магния, концентрация которого достигает $\approx 0,1\%$ мас. Научный и практический интерес представляет изучение процесса вхождения двухзарядных ионов с соизмеримыми кристаллохимическими радиусами в кристаллическую структуру оксалата кальция CaC_2O_4 . На примере системы CaC_2O_4/Mg^{2+} мы оценили равновесность протекания данного процесса, а также его стандартные термодинамические характеристики. Процесс протекает по реакции: $CaC_2O_4 + xMg^{2+} \leftrightarrow Ca_{1-x}Mg_xC_2O_4 + xCa^{2+}$.

Экспериментальная часть. Фазовый состав синтезированных образцов проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-3М (CuK α излучение, диапазон 5–50° 2 θ , шаг 0.03° 2 θ , накопление 1 с) [1]. Содержание основного и примесного компонентов в твердом растворе $Ca_{1-x}Mg_xC_2O_4$ определяли методом АЭС ИСП [2]. Содержание воды в образцах оценивали методом ТГА.

Результаты и их обсуждение. На основании полученных результатов построена зависимость атомного отношения Mg/Ca в модельных растворах, ось x , к Mg/Ca в полученных твердых растворах $Ca_{1-x}Mg_xC_2O_4$, ось y (см. рис. а). Начиная с соотношения $\approx 0,3$ концентрация вошедших ионов Mg^{2+} остаётся постоянной, что подтверждает равновесность протекания этого процесса, соотношение $A(Mg/Ca) = 0,0070(5)$. Проведя процесс кристаллизации при разных температурах (от 25 до 70 °С) МНК была построена зависимость $\ln(A_{Mg})$ от $1/T$ (см. рис. б), откуда были рассчитаны $\Delta_rH^\circ = +3,0(2)$ кДж/моль и $\Delta_rS^\circ = -58(3)$ Дж/(Моль·К).



Выводы. На примере CaC_2O_4/Mg^{2+} предложен альтернативный способ исследования равновесных ионогенных систем. Для системы CaC_2O_4/Mg^{2+} определено: равновесное соотношение $A(Mg/Ca) = 0,0070(5)$; $\Delta_rH^\circ = 3,0(1)$ кДж/моль и $\Delta_rS^\circ = -58(1)$ Дж/(Моль·К).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-04-00836 А).

[1] A. Tsygankova et al. 2019 JFSR. V.11, I.5, P: 1721-1726.

[2] A. Tsygankova et al. 2020 J. Phys.: Conf. Ser. 1611 012055.

ТЕПЛОЁМКОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ СОСТОЯНИЙ $\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$

Беспятов М.А., Мусихин А.Е.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Комплекс трис-гептафтордиметилотандионата иттербия ($\text{Yb}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ или $\text{Yb}(\text{fod})_3$) находит широкое применение в практике. Он используется в качестве сдвиг-реагентов для ЯМР и является перспективным для использования в методах газофазного хроматографического разделения лантаноидов. В данной работе впервые представлены результаты экспериментального исследования теплоёмкости $\text{Yb}(\text{fod})_3$ в интервале температур от 5 К до 300 К. На базе полученных данных были рассчитаны: плотность фононных состояний $g(\omega)$, характеристические температуры, связанные с моментами $g(\omega)$, энергия нулевых колебаний, изобарные и изохорные термодинамические функции во всей области существования твёрдой фазы.

Исследуемый образец $\text{Yb}(\text{fod})_3$ представляет собой кристаллический порошок белого цвета при комнатной температуре. Образец был тщательно охарактеризован методами рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-700), ИК-спектроскопии (Scimitar FTS-2000), химического анализа (на состав С, Н прибор vario MICRO cube). Чистота образца составляла не менее 99%. Исследование термической стабильности $\text{Yb}(\text{fod})_3$ от 300 К до температуры плавления (403 К) проведено с помощью термогравиметрического анализатора NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance. Определены границы стабильности комплексов – выше ~370 К начинается процесс сублимации.

Данные о теплоёмкости $\text{Yb}(\text{fod})_3$ в интервале 5–300 К были получены методом вакуумной адиабатической калориметрии на установке [1]. Измерения теплоёмкости проводилось импульсным методом нагрева. Относительная стандартная неопределённость полученных экспериментальных значений теплоёмкости: 1.1% – ниже 20 К, 0.3% – в интервале 20–80 К, 0.17% – в интервале от 80 К до 300 К. В интервале 200–250 К выявлена аномалия в поведении теплоёмкости, свидетельствующая о фазовом превращении в комплексе. При температуре 300 К теплоёмкость соединения $\text{Yb}(\text{fod})_3$ достигает лишь ~50% от предельного значения закона Дюлонга и Пти, указывая на тенденцию дальнейшего роста. Это свидетельствует о высокой граничной частоте и значительной плотности мод в высокочастотной области фононного спектра. Данные о теплоёмкости для $\text{Yb}(\text{fod})_3$ были сравнены с данными о низкотемпературной теплоёмкости для других изученных ранее гептафтордиметилотандионатов металлов ($\text{Eu}(\text{fod})_3$, $\text{La}(\text{fod})_3$). Было обнаружено, что данные о теплоёмкости, нормированные на число атомов в молекуле, имеют близкие значения вблизи комнатных температур.

Данные о теплоёмкости использовались для расчёта плотности фононных состояний $g(\omega)$ комплекса $\text{Yb}(\text{fod})_3$. Расчёт плотности фононных состояний проводился с использованием оригинального численного метода [2], который позволяет описывать форму $g(\omega)$ с правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах. Используя результаты расчёта $g(\omega)$ были вычислены характеристические температуры, связанные с моментами $g(\omega)$, энергия нулевых колебаний и изохорная теплоёмкость.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00385).

[1] Naumov V.N., Nogteva V.V. // Instrum. Exp. Tech. 1985. V. 28. P. 1194–1199.

[2] Naumov V.N., Musikhin A.E. // Phys. B. 2015. V. 476. P. 41–49.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ $\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$

Беспятов М.А., Мусихин А.Е., Пищур Д.П., Кузин Т.М.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

В настоящее время рассматривается возможность применения бета-дикетонатов лантаноидов в качестве светоизлучающих материалов в светодиодах [1]. В связи с этим возникает необходимость всестороннего исследования этих комплексов. Трис-гептафтордиметиллоктандионат европия ($\text{Eu}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{F}_7\text{O}_2)_3$ или $\text{Eu}(\text{fod})_3$) принадлежит к этому классу соединений. В данной работе представлены результаты экспериментального определения теплоемкости $\text{Eu}(\text{fod})_3$ в интервале 288–434 К. На базе полученных данных проведён расчёт термодинамических функций во всём рассматриваемом интервале температур. Эти результаты были получены впервые.

Исследуемый образец $\text{Eu}(\text{fod})_3$ был детально охарактеризован методами ИК-спектроскопии (спектрометр Scimitar FTS2000), химического анализа (на состав С, Н, прибор vario MICRO cube), атомно-эмиссионной спектроскопии (спектрометр iCAP-6500). Методами ДСК и ТГА (NETZSCH TG 209 F1 Iris Thermo Microbalance) выполнен синхронный термический анализ исследуемых образцов в интервале от 290 К до температуры плавления (480 К). ИК-спектр и дериватограмма полученного образца соответствуют исследуемому классу безводных соединений [2]. Химический анализ очищенных соединений показал, что состав на С и Н соответствует расчётному в пределах точности анализа. Массовая доля основного вещества не менее 99%.

Данные о теплоёмкости $\text{Eu}(\text{fod})_3$ получены методом сравнения на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix в интервале 288–434 К. Градуировку температурной шкалы проводили путем измерения плавления и перехода кристалл-кристалл стандартных образцов (C_6H_{12} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, KNO_3 , In, Sn, Bi, Zn). Стандартная неопределенность для температуры составляет 0,2 К. Теплоемкость определялась по стандарту DIN 51007. В качестве эталонного образца использовался синтетический сапфир ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Относительная стандартная неопределенность значений теплоёмкости 2%. Измерения проводились в алюминиевых тиглях. В качестве продувочного газа использовался аргон. В интервале 330–380 К в поведении теплоёмкости $\text{Eu}(\text{fod})_3$ обнаружена аномалия с максимумом 362 К. Аномалия имеет признаки фазового перехода первого рода.

Полученные данные о теплоёмкости были согласованы низкотемпературными данными [3], и на этой основе вычислены в исследуемой области температур изобарные термодинамические функции $\text{Eu}(\text{fod})_3$: энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00385).

[1] Martins J.P., Martín-Ramos P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 147. P. 1157.

[2] Springer C.S., Meek D.W., Sievers R.E. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 1105-1110.

[3] Bespyatov M.A. // XVI International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2020), Moscow, July 6th, 2020. P. 41.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАРИЙ-ЛАНТАН ВОЛЬФРАМАТОВ, ДОПИРОВАННЫХ ГАДОЛИНИЕМ

¹Бисенгалиева М.Р., ²Гоголь Д.Б., ^{1,2}Садырбеков Д.Т.

¹ИПКОН, Караганда, Казахстан

²КарГУ им. Е.А.Букетова, Караганда, Казахстан

e-mail: mirabis@ipkon.kz, 160655@mail.ru

Твердофазным методом синтезированы соединения, допированные гадолинием, с общей формулой $Ba(La_{1-x}Gd_x)_2WO_7$, где x составляет 0.03 и 0.05. Кристаллическая структура образцов подтверждена рентгеновской порошковой дифракцией. Рентгенофазовый анализ, выполненный с помощью Match! v.2.3 и базы данных PDF-2, показал, что в состав образцов, помимо основной фазы, изоструктурной соединению $BaLa_2WO_7$ [1], входят некоторые количества примесей в виде $BaWO_4$ со структурой шеелита и гексагонального оксида лантана La_2O_3 .

Путем полнопрофильного анализа были уточнены параметры кристаллической решетки полученных соединений, а также определено содержание примесей, которое находилось на уровне 5-6 мас. %. Найденные значения были использованы для внесения поправки на примеси в экспериментальную теплоемкость образцов путем вычитания их теплоемкостей из экспериментальной пропорционально массовой доле.

Теплоемкость полученных образцов измерялась от температуры жидкого гелия до 320 К с помощью адиабатического калориметра [2]. При температурах ниже 10 К были обнаружены аномальные отклонения от обычного хода кривой теплоемкости. Для обнаруженных аномалий была рассчитана избыточная и решеточная теплоемкость.

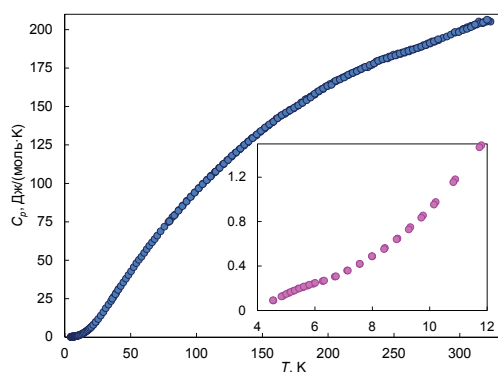


Рис. 1. Теплоемкость $Ba(La_{0.97}Gd_{0.03})_2WO_7$

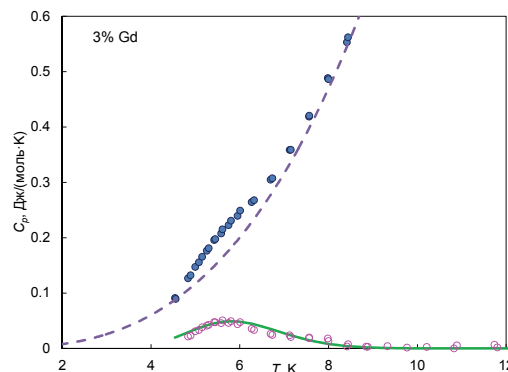


Рис. 2. Аномалия в $Ba(La_{0.97}Gd_{0.03})_2WO_7$

Экспериментальные значения теплоемкости были обработаны путем сглаживания по методу сплайн-аппроксимации полиномами третьей степени. Термодинамические функции образцов рассчитаны на основе значений коэффициентов полученных полиномов для диапазона 5-320 К.

Стандартные термодинамические функции образцов:

$C_{p,298} = 198.6 \pm 0.6$ Дж/(моль·К), $S^{\circ}_{298} = 229.6 \pm 1.2$ Дж/(моль·К), $H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0 = 35.39 \pm 0.15$ кДж/моль для $Ba(La_{0.97}Gd_{0.03})_2WO_7$, и $C_{p,298} = 200.7 \pm 0.7$ Дж/(моль·К), $S^{\circ}_{298} = 229.1 \pm 1.4$ Дж/(моль·К), $H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_0 = 35.51 \pm 0.17$ кДж/моль – для $Ba(La_{0.95}Eu_{0.05})_2WO_7$.

Работа выполнена при финансовой поддержке КН МОН РК (грант № AP05130095).

[1] Fu W., Ijdo D., Bontenbal A. //J. Solid State Chem. 2013. Vol. 201. С. 128–132.

[2] Bissengaliyeva M.R., Gogol D.B., Taymasova Sh.T. et al. //J. Chem. Eng. Data. 2011. Vol. 56, № 2. P. 195–204.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Cu(II)- И Ag(I)-СОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА**

¹Блохин А.В., ¹Юрکشтович Я.Н., ²Зураев А.В., ¹Вербило К.М.

¹Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь

²Белорусский государственный университет, НИИ физико-химических проблем,

Минск, Беларусь

e-mail: blokhin@bsu.by

Изучены термическое поведение и термодинамические свойства поли-5-винилтетразола (ПВТ) и его Cu(II)- и Ag(I)-содержащих производных (CuПВТ и AgПВТ соответственно).

В настоящее время тетразолсодержащие полимеры и их металлсодержащие производные привлекают к себе особое внимание ввиду возможности их использования в качестве твердых ракетных топлив и исходных веществ для синтеза широкого круга соединений с необычными свойствами [1]. На данный момент методы получения соответствующих полимеров и их металлсодержащих производных, а также каталитические свойства продуктов их термолитического разложения исследованы достаточно тщательно [2]. Однако термодинамические свойства ПВТ остаются малоизученными, а соответствующие свойства его металлсодержащих производных ранее не исследовались. ПВТ был получен в результате полимераналогичного превращения полиакрилонитрила. CuПВТ и AgПВТ были синтезированы в результате реакции между водными растворами натриевой соли ПВТ и нитратов Cu(II) и Ag(I) соответственно. Содержание металлов в полученных солях близко к теоретическому (33 масс.% Cu и 35 масс.% Ag). Методами ТГ и ДСК было установлено, что термическое разложение данных солей происходит при 510 К (CuПВТ) и 630 К (AgПВТ) и сопровождается экзотермическим эффектом.

Теплоемкости полимеров в конденсированном состоянии в интервале (80 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области). Методика измерений и результаты поверки прибора представлены в [3]. Погрешность измерения теплоемкости не превышает $\pm 0.4\%$, воспроизводимость – не менее $\pm 0.1\%$. На кривой температурной зависимости ПВТ в области (287 – 327) К наблюдается небольшая воспроизводимая аномалия с эндотермическим эффектом. Теплоемкости CuПВТ и AgПВТ монотонно увеличиваются с ростом температуры во всем исследованном температурном интервале. Удельные теплоемкости при $T = 298.15$ К равны (1.143 ± 0.005) , (1.084 ± 0.004) и (0.6451 ± 0.0026) Дж·г⁻¹·К⁻¹ для ПВТ, CuПВТ и AgПВТ соответственно. Рассчитаны стандартные термодинамические функции изученных полимеров в интервале (80 – 370) К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 1.66 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии»).

[1]. Gaponic P., Ivashkevich O., Karavai V. et al. // Angew. Makromol. Chem. 1994. Vol. 219. P. 77–88.

[2]. Zuraev A., Grigoriev Y., Budevich V. et al. // Tetrahedron Lett. 2018. Vol. 59. P. 1583–1586.

[3]. Blokhin A.V., Kabo G.J. and Paulechka Y.U. // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377–1388.

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
НЕКОТОРЫХ ФЕРРОМОЛИБДАТОВ СТРОНЦИЯ И БАРИЯ**

¹Блохин А.В., ²Кутузов М.Д., ¹Юркштович Я.Н., ²Ярмолич М.В., ²Каланда Н.А.
¹Белорусский государственный университет, химический факультет, Минск, Беларусь
²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь
e-mail: blokhin@bsu.by

Изучены температурные зависимости теплоемкости в интервале (5 – 370) К и определены параметры фазовых переходов некоторых ферромолибдатов стронция и бария состава $Sr_{2-x}Ba_xFeMoO_{6-\delta}$ с $x = 2.0$ (I), $x = 1.6$ (II), $x = 1.0$ (III) и $x = 0.8$ (IV). Исследованные твердые растворы, по сравнению с металлооксидными соединениями $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, обладают важными преимуществами, обусловленными введением добавки бария и снижением за счет этого температуры Кюри: более высокими значениями отрицательного магнитосопротивления и намагниченности насыщения, а также значительной величиной магнитокалорического эффекта в области комнатных температур [1].

Теплоемкости образцов твердых растворов в интервале (5 – 370) К измерены в полуавтоматическом вакуумном адиабатическом калориметре ТАУ-10 (изготовленном в АОЗТ «Термис», г. Менделеево Московской области). Методика измерений и результаты поверки прибора представлены в [2]. Погрешность измерения теплоемкости не превышает $\pm 0.4\%$ в интервале (20 – 370) К, $\pm 1\%$ в интервале (10 – 20) К и $\pm 2\%$ в области (5 – 10) К. На кривых температурной зависимости теплоемкости образцов I, II и III при температурах выше 240 К обнаружены воспроизводимые аномалии, обусловленные переходом вещества из ферромагнитного в парамагнитное состояние. С уменьшением содержания бария в образце эти аномалии становятся менее выраженными, а кривые теплоемкости в области фазового перехода – более пологими. Для образца IV аномального изменения теплоемкости с ростом температуры не наблюдалось вплоть до 370 К. Температуры Кюри для образцов I, II и III, определенные по максимуму избыточной теплоемкости в области перехода и из температурных зависимостей намагниченности, согласуются в пределах (1 – 2) К. Установлено, что температуры Кюри нелинейно уменьшаются, а избыточные энтальпии и энтропии в области фазового перехода нелинейно увеличиваются с ростом содержания бария в образцах (с увеличением x). Обнаружено, что теплоемкости твердых растворов при температурах ниже 15 К не подчиняются закону кубов Дебая. Данные аномалии обусловлены, вероятнее всего, некооперативными магнитными превращениями и свидетельствуют о реализации суперпарамагнитного состояния в двойных перовскитах, что подтверждается установленными зависимостями магнитного момента образцов от температуры. Рассчитаны стандартные термодинамические функции изученных твердых растворов в интервале (0 – 370) К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 1.66 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии») и в рамках проекта H2020 – MSCA – RISE2017 – 778308 – SPINMULTIFILM.

[1]. Kalanda N., Yarmolich M., Kutuzau M. and etc. // Vacuum. 2020. Vol. 174 (109196). P. 1–6.

[2]. Blokhin A.V., Kabo G.J. and Paulechka Y.U. // J. Chem. Eng. Data. 2006. Vol. 51. P. 1377–1388.

**РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОДХОДА
К ОПИСАНИЮ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ
КАК НЕПРЕРЫВНЫХ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ**

^{1,2}Волошин Б.В., ¹Попов М.П., ¹Бычков С.Ф., ^{1,2}Чижик С.А., ¹Немудрый А.П.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия,

²НГУ, Новосибирск, Россия

e-mail: voloshinbogdann@gmail.com

Многочисленные исследования механизма кислородного обмена перовскитов со смешанной электронно-ионной проводимостью ($\text{ABO}_{3-\delta}$) с газовой фазой, проведенные в последние несколько десятилетий [1-3], по-прежнему оставляют много неясного в этой области, что не дает сформулировать общие принципы и стадии процессов, определяющих протекание реакции на поверхности оксида [4]. Интерпретация кинетических данных осложняется сильной зависимостью свойств оксидов от широко меняющейся кислородной нестехиометрии δ [5]. Новый плодотворный подход, в котором нестехиометрические оксиды рассматриваются как непрерывные δ -гомологические ряды [6], предложенный для решения этой проблемы, требует разработки новой методологии сбора и анализа кинетических данных. В качестве примера для демонстрации новой методологии изучения кинетики кислородного обмена с помощью техники релаксации парциального давления кислорода были предложены δ -гомологи $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFM5). Эта методология включает в себя анализ кинетических данных в изостехиометрическом сечении, нелинейную модель кинетики релаксации, подробное рассмотрение массобаланса в реакторе, учет распределения размеров частиц в образце и времени отклика экспериментальной установки. Для непрерывного ряда δ -гомологов BSCFM5 установлена зависимость Бренстеда-Эванса-Поляни: линейная корреляция энергии активации Гиббса с химическим потенциалом оксида, а также эффект компенсации между активационными параметрами равновесного кислородного обмена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-13-00059).

[1] B. C. H. Steele and A. Heinzl, Nature, 2001, 414, 345.

[2] W. Yang, H. Wang, X. Zhu, L. Lin, Topics Catal., 2005, 35 (1–2), 155.

[3] H. J. M. Bouwmeester, In CRC Handbook of SS Electrochemistry; 1997, 501.

[4] G. Kim, J. Mater. Chem., 2007, 17, 2500.

[5] S. F. Bychkov, S. A. Chizhik, A. P. Nemudry, Solid State Ionics, 2018, 320, 297-304.

[6] S. A. Chizhik, A. P. Nemudry, PCCP, 2018. 20(27), 18447-18454.

**РАСЧЁТ ТЕМПЕРАТУР ЛИКВИДУСА
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ZrO_2**

^{1,2}Ворожцов В.А., ^{1,2}Столярова В.Л.,
¹СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
²ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: st011089@student.spbu.ru

В настоящее время разработка материалов для оболочек тепловыделяющих элементов ядерных реакторов является одной из актуальнейших задач современного материаловедения с целью создания атомных реакторов нового поколения. Известно, что материалы топливных оболочек должны удовлетворять целому комплексу строгих требований, среди которых низкие коэффициенты поглощения нейтронов и теплового расширения, высокая теплопроводность, а также устойчивость к ионизирующему излучению и воздействию высоких температур [1]. Проведение физико-химических исследований систем, наиболее перспективных для разработки материалов оболочек ТВЭЛов, связано, как правило, со сложными и дорогостоящими экспериментами. По этой причине для уменьшения объёма экспериментальной работы весьма целесообразно применение полуэмпирических методов расчета, которые на основе известных данных о равновесиях в бинарных системах позволяют оценить возможность получения заданных термодинамических характеристик многокомпонентных систем с целью выбора наиболее перспективных композиций оксидных материалов. Известно [2], что циркониевые сплавы в значительной степени удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к материалам оболочек ТВЭЛов. Однако в процессе коррозии на поверхности циркониевых оболочек ТВЭЛов образуется оксидный слой, что и обуславливает актуальность изучения физико-химических свойств систем на основе оксида циркония, которые могут образоваться в активной зоне реактора. В работе приведены результаты расчёта температур ликвидуса и термодинамических свойств в системах $TiO_2-SiO_2-ZrO_2$ и $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах с использованием полуэмпирических подходов. В рассматриваемых бинарных системах значения термодинамических свойств были получены ранее лишь на основе оптимизации фазовых равновесий, за исключением системы $Al_2O_3-SiO_2$ [3], для которой имеются достоверные экспериментальные данные. Используемые для расчёта температур ликвидуса и термодинамических свойств полуэмпирические методы [4] относились как к группе геометрических подходов, в частности метод Колера, так и к группе полиномиальных подходов с привлечением уравнений Вильсона и Редлиха-Кистера. Рассчитанные температуры ликвидуса в системе $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ сопоставлены с имеющимися данными о фазовых соотношениях [5].

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

- [1] Little E.A. // Mater. Sci. Technol. 2006. V. 22, № 5. P. 491-518.
[2] Motta A.T., Yilmazbayhan A., da Silva M.J.G., et al. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 371, № 1-3. P. 61-75.
[3] Björkqvall J., Stolyarova V.L. // RCM. 2001. V. 15, № 10. P. 836-842.
[4] Morachevskii A.G., Kolosova E.Y., Tsemekhman L.S., et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80, № 7. P. 1040-1044.
[5] Greca M.C., Emiliano J.V., Segadães A.M. // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9, № 4. P. 271-283.

**КИСЛОРОД НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ –
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДАМИ DFT
И АБ ИНИТІО МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

¹Гайнутдинов И.И., ¹Немудрый А.П., ²Зильберберг И.Л.

¹ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

²ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: ur1742@gmail.com

Понимание процессов взаимодействия кислорода с поверхностью нестехиометрических оксидов является ключевым для интерпретации данных о кинетике реакций кислородного обмена данных оксидов с окружающей газовой фазой. Адсорбция, диссоциация молекулы кислорода на атомы, перенос электрона на ион кислорода, проникновение кислорода с поверхности в объем и т.д. – все эти стадии имеют различные характерные времена протекания, различные активационные барьеры и т.п. Методы квантовой химии позволяют рассмотреть эти процессы детально, получить их количественные характеристики. Конечно, DFT расчет все равно проводится в рамках определенных допущений, упрощений и т.п., но получение даже качественной картины, иллюстрирующей процесс, важно, поскольку позволяет правильно расставить акценты, что может существенно сократить поиск и формулировку адекватной теории.

Рассчитано основное состояние при 0 К и динамическое поведение при 1000 К молекулы O_2 и атомарного кислорода на поверхности Fe-O (100) оксида $\text{SrFe}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$, взятого в виде тонкой пластины в 5–7 атомных слоев. Проиллюстрированы некоторые пути десорбции кислорода, протекающие через взаимодействие адсорбированного кислорода с кислородом в объеме оксида.

Вычисления производились на суперкомпьютерах Сибирского суперкомпьютерного центра НКС-30Т и НКС-ІІІ, в рамках гранта РФФ 18-13-00059.

МАЛОПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА КОЭФФИЦИЕНТА ВЯЗКОСТИ ЖИДКОСТИ, ГАЗА И ФЛЮИДА КРИПТОНА

Дутова О.С., Мешалкин А.Б.
ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: dutova@ngs.ru

Для описания экспериментальных данных по вязкости в достаточно широком интервале параметров состояния в настоящее время широко используются эмпирические зависимости вязкости как функции температуры и плотности. Различные варианты уравнений для расчета вязкости позволяют описывать экспериментальные данные в широкой области параметров состояния. Однако они содержат большое число коэффициентов, которое существенно увеличивается при попытке одновременного описания вязкости газа и жидкости.

С помощью установленной ранее [1] зависимости избыточной вязкости $\Delta\eta$ $\Delta\eta = \eta(T, P) - \eta_{en}(T, \rho)$ от плотности внутренней энергии $\Delta U/V$ получено простое мало-параметрическое уравнение для описания коэффициента вязкости в широкой области параметров состояния:

$$\eta_{cal}(T, P) = Ax \exp\left(\alpha \frac{x_0}{x_0 - x}\right) + B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{0.25} \left(\frac{x}{x_0}\right)^{0.5} \exp(-\beta x / x_0) + \eta_{en}, \quad (1)$$

где первый член обусловлен переносом импульса за счет межмолекулярного взаимодействия ("полевой" механизм), второй - "смешанный" механизм, а третий дает вклад в перенос импульса при "столкновениях" частиц, $\eta_{en}(T, \rho) = \eta_0(T)\Psi(b\rho)$ - вязкость системы твердых сфер по Энскогу; $\eta_0(T)$ - вязкость разреженного газа, $\Psi(b\rho)$ - функция плотности; $x = \Delta U/V$; $x_0 = H_0^0/V_0$, H_0^0 - энтальпия испарения при абсолютном нуле температуры и давлении равно нулю, V_0 - гипотетический объем переохлажденной до абсолютного нуля жидкости; T_c - температура в критической точке. Это уравнение содержит четыре индивидуальных эмпирических коэффициента, которые необходимо найти из экспериментальных или табличных данных по вязкости.

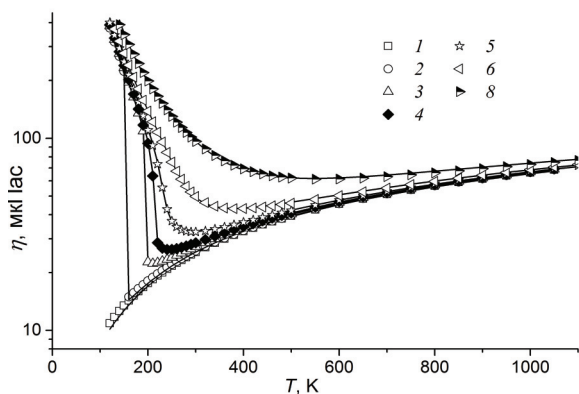


Рис. 1. Сопоставление рассчитанных значений вязкости Кг (линии) с табличными данными (символы) на изобарах: 0,1(1); 1(2); 4(3); 6(4); 10(5); 20(6); 50(7) МПа

Уравнение описывает вязкость жидкого и газообразного криптона при температурах от 120 К до 1100 К и давлениях до 50 МПа. Предложенное уравнение позволяет с удовлетворительной точностью осуществлять экстраполяцию коэффициента вязкости далеко за пределы опорного участка. Показано, что рассчитанные по уравнению (1) значения вязкости криптона согласуются с наиболее надежными экспериментальными и табличными данными в пределах экспериментальных погрешностей. Результаты расчета коэффициента вязкости Кг с помощью предложенного уравнения приведены на рис. 1.

[1] Каплун А.Б. //ТВТ.1989. Т. 27, № 5. С. 884–888.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ОКСИДНОЙ СИСТЕМЕ $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

¹Зайцева О.В., ^{1,2}Живулин В.Е., ¹Трофимов Е.А., ¹Стариков А.Ю.,

¹Мясникова А.А., ¹Шерстюк Д.П., ¹Винник Д.А.

¹ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, Россия

²ЮУрГГПУ, Челябинск, Россия

e-mail: nikonovaolga90@gmail.com

Гексаферриты М-типа со структурой магнетоплюмбита известны более полувека и благодаря своим свойствам получили широкое распространение в различных отраслях науки и техники. В последние десятилетия интерес к гексаферритам возрос благодаря возможности их использования в электронике в виде объемных материалов – в магнитооптике, акустоэлектронике, в качестве сфер для устройств СВЧ диапазона, в виде тонких пленок – в устройствах хранения и перезаписи информации высокой плотности. Традиционно в качестве используемых материалов для перечисленных выше применений рассматривались, прежде всего, чистые гексаферриты (прежде всего бария – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). Однако исследования последних десятилетий позволили обнаружить возможность управления свойствами гексаферритов посредством замещения части атомов железа другими элементами (в частности, алюминием). По литературным данным алюминий повышает анизотропию кристаллов и повышает частоту ферромагнитного резонанса. Легируя кристаллы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ алюминием в требуемом количестве можно плавно менять частоту ферромагнитного резонанса, добываясь значений, которые требуются для данного конкретного приложения. Особенностью алюминия является возможность (согласно нашим и литературным данным) достижения высоких степеней замещения (в частности, удастся получать кристаллы, в которых до 50% атомов железа замещено алюминием и при этом посторонние фазы не образуются).

При этом к настоящему времени, несмотря на определённый накопленный объём экспериментальных данных, отсутствуют возможности теоретического предсказания того, как изменение состава оксидного расплава, из которого выращивается монокристалл гексаферрита, скажется на его составе. Некоторые двухкомпонентные оксидные системы, являющиеся ключевыми для анализа таких расплавов, исследованы недостаточно для их полноценного термодинамического описания. В частности, имеющиеся в литературе данные по системе $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3$, существенно противоречат друг другу. Моделей, описывающих трёхкомпонентные и более сложные системы, практически нет. Также в литературе и известных базах термодинамических данных отсутствует модель твёрдых растворов, которая позволяла бы анализировать возможность получения частично замещённых кристаллов гексаферрита.

В ходе настоящей работы, опираясь на собственные и литературные экспериментальные данные, разработаны термодинамические модели твёрдых растворов гексаферритов, описываемых общей формулой $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Al})_{12}\text{O}_{19}$, и расплава $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Эти модели могут быть использованы как для построения комплекса фазовых диаграмм, так и для количественного термодинамического моделирования процесса выращивания легированных алюминием кристаллов гексаферрита бария. Полученные результаты будут чрезвычайно полезны для рационального управления составом выращиваемых кристаллов посредством изменения состава расплава и варьирования температуры, и поэтому результаты работы, безусловно, будут востребованы специалистами, работающими в этой области.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00716 А).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ^{1,2}Кириллова С.А., ³Тимчук А.В., ³Данилович Д.П.,^{1,2,4}Альмяшев В.И., ^{1,5}Столярова В.Л.¹ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия²СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия³СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, Россия⁴ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Сосновый Бор ЛО, Россия⁵Институт химии СПбГУ, Петергоф, Россия

e-mail: refractory-sveta@mail.ru

МАХ-фазы представляющие собой семейство тройных слоистых соединений, отвечающих условной формуле $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ($n = 1, 2, 3 \dots$), где М – переходный *d*-металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); А – *p*-элемент (Si, Ge, Al, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, Tl, Pb); Х – углерод или азот, проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. К этим свойствам следует отнести: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; высокую прочность; превосходную коррозионную стойкость в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам; легкость при механической обработке; высокую температуру плавления и достаточно высокую стабильность при температурах более 1273 К [1]. Такие материалы могут быть идеальными материалами оболочек твэл ядерных реакторов.

Однако для рассмотрения целесообразности использования МАХ-фаз в качестве материала оболочек ТВЭЛ необходимо всесторонне изучить их устойчивость, особенно в условиях внештатных ситуаций на АЭС, в которых их уникальные особенности могут быть использованы в полной мере, приводя к понижению вероятности тяжелых аварий или, по крайней мере, смягчению их последствий.

Одним из этапов изучения устойчивости МАХ-фаз является исследование продуктов их окисления, в частности, фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ при высоких температурах, экспериментальная информация о которых весьма ограничена. Предложенная ранее топология поверхности ликвидуса [2] не учитывает присутствие области расслаивания на бинарном разрезе системы $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, а также характер линии ликвидуса в бинарной системе $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

В данной работе проведен синтез образцов трехкомпонентной системы $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, включая соединения ZrSiO_4 , ZrTiO_4 и ZrTi_2O_6 , а также бинарной системы $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Проведена характеристика полученных образцов методами СЭМ/РСМА и рентгеновской дифрактометрии, а также выполнено комплексное исследование изучаемых образцов методами визуально-политермического анализа на высокотемпературном микроскопе и ДСК/ТГ. Выполненное физико-химическое описание фазовых равновесий в системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, позволит в дальнейшем оценить границы устойчивости МАХ-фаз в условиях тяжелых аварий на АЭС.

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

В работе использовано оборудование инженерингового центра СПбГТИ(ТУ).

[1] Медведева Н.И., Еняшин А.Н., Ивановский А.Л. // Журн. стр. хим. 2011. Т. 52, № 4. С. 806-822.

[2] Pena P., De Aza S. // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 1976. V. 15, N. 2. P. 93-95.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КВЕРЦЕТИНА И ГЛЮКОЗЫ

Мамылов С.Г., Ломовский О.И.
ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: mamylov@solid.nsc.ru

Возможный способ изменения биологической активности полифенолов – образование гликозидов реакцией с углеводом.

Образование требуемого гликозида в реакции прямого взаимодействия кверцетина и углевода требует отдельного рассмотрения, ввиду возможного многообразия образующихся изомеров, не все из которых могут оказаться термодинамически разрешенными.

Ранее в [1] проводилось сравнительное исследование устойчивости структуры изомеров гликозидов и рамнозидов кверцетина по параметру «потенциальная энергия». Одной из предпочтительных структур при взаимодействии кверцетина и глюкозы является гликозид изокверцитрин. В [2] рассматривалось квантово-химическое моделирование ИК-спектров кверцетина, глюкозы и изокверцитрина и их сравнение со спектрами эталонных веществ. Там же приведены ИК-спектры механохимически активированной смеси кверцетина и глюкозы, показано обнаружение полос поглощения, соответствующих образованию гликозидной связи.

Все рассматриваемые соединения обладают невысокой термической устойчивостью, что как в условиях синтеза, так и в условиях механохимической обработки может оказаться определяющим фактором.

Цель настоящей работы – рассмотреть возможность термического взаимодействия кверцетина и β -D-глюкопиранозы квантово-химическим моделированием параметров энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

Квантово-химическое моделирование проводилось в среде Гауссиан-09, V3LYP/6-31G*.

Полученные результаты показывают, что прямое одностадийное превращение реагентов кверцетина и глюкозы в продукт изокверцитрин термодинамически запрещено. Рассматривалось двухстадийное превращение, когда на первой стадии происходит отщепление молекулы воды от глюкозы с образованием внутреннего гликозида 1,6-, 2,6-, 3,6-, 4,6-ангидроглюкопиранозы. Вторая стадия – реакция кверцетина с ангидроглюкопиранозой. Далее анализируется зависимость энергии Гиббса от температуры внутри интересующего температурного интервала. На этом основании делается вывод о возможности протекания реакции образования гликозида кверцетина. На основании результатов работ [1,2] может проводиться выбор условий проведения реакции гликозилирования.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10200). Работа проведена с использованием ресурсов ЦКП Сибирский Суперкомпьютерный Центр ИВМиМГ СО РАН.

[1] Мамылов С.Г., Ломовский О.И. //Химия в интересах устойчивого развития. 2019. Т. 27. С. 313-316.

[2] Мамылов С.Г., Орлов Д.В. //Химия в интересах устойчивого развития. 2018. Т. 26. С. 525-529.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕРА ТРИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ЕВРОПИЯ

Мусихин А.Е., Беспятов М.А.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Бета-дикетонаты европия используются в качестве прекурсоров для получения пленок Eu_2O_3 методом осаждения атомного слоя [1,2], для легирования GaN-полупроводников европием [3,4], в медицине они могут быть использованы для получения наночастиц для визуализации раковых клеток [5]. Также бета-дикетонаты лантаноидов являются перспективными эмиссионными материалами для изготовления органических светодиодов (OLED) [6,7].

В данной работе проведены исследования изобарных термодинамических свойств бета-дикетоната дипивалоилметаната европия в области высоких температур. Предварительно была изучена стабильность твердой фазы методом дифференциального термогравиметрического анализа. Проведено тестирование на наличие фазовых переходов в области от комнатной температуры до температуры плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В исследуемой области, ниже температуры плавления, не обнаружено фазовых переходов. Температура плавления $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$, равная 464 К, совпадает с известными в литературе данными с учетом ее экспериментальной неопределенности.

Впервые измерена теплоемкость $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$ в интервале 283–450 К методом ДСК. Полученные данные согласованы с низкотемпературными данными [8]. Экспериментальная теплоемкость описана и регулярная кривая теплоемкости экстраполирована до температуры плавления в рамках полиномиального уравнения.

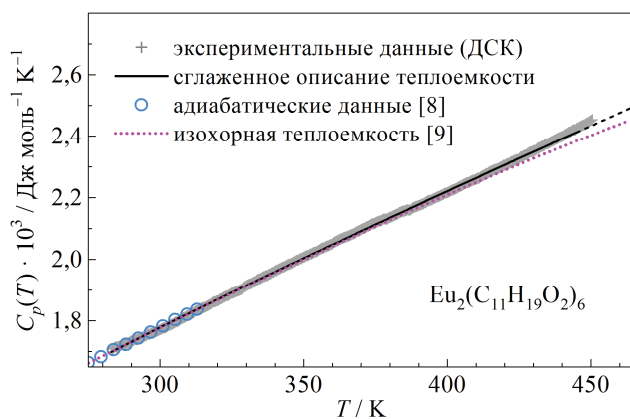


Рис. 1. Молярная теплоемкость $\text{Eu}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$

Сделано сравнение полученной изобарной теплоемкости с расчетными данными об изохорной теплоемкости [9], которое показало их правильное функциональное согласие. Признаков наличия каких-либо аномалий в поведении теплоемкости в интервале от комнатной температуры до температуры плавления не обнаружено. Вычислены изобарные термодинамические функции при высоких температурах: энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00385).

- [1] Päiväsaari J., Putkonen M., Niinistö L. // *Thin Solid Films*. 2005. V. 472. P. 275–281.
- [2] Hansen P.-A., Fjellvåg H. et al. // *Dalton Trans*. 2013. V. 42. P. 10778–10785.
- [3] Nishikawa A., Kawasaki T. et al. // *Appl. Phys. Express*. 2009. V. 2. P. 071004.
- [4] Kawasaki T., Nishikawa A. et al. // *PSS (C)*. 2010. V. 7. P. 2040–2042.
- [5] Kataoka T., Abe S., Tagaya M // *ACS Appl. Mater. Inter*. 2019. V. 11. P. 8915–8927.
- [6] Kido J., Okamoto Y. // *Chem. Rev*. 2002. V. 102. P. 2357–2368.
- [7] Martins J.P., Martín-Ramos P. et al. // *Mater. Chem. Phys*. 2014. V. 147. P. 1157–1164.
- [8] Bespyatov M.A., Cherniaikin I.S. et al. // *J. Chem. Thermodyn*. 2020. V. 140. P. 105904.
- [9] Musikhin A.E., Bespyatov M.A. // *J. Phys. Conf. Ser*. 2019. V. 1382. P. 012183.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИМЕРА ТРИС-ДИПИВАЛОИЛМЕТАНАТА ЛАНТАНА

Мусихин А.Е., Беспятов М.А., Пищур Д.П.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: musikhin@niic.nsc.ru

Бета-дикетонаты лантаноидов имеют широкий спектр практических приложений – это и перспективные эмиссионные материалы для изготовления органических светодиодов (OLED) [1,2], и прекурсоры для получения пленок методом атомно-слоевого осаждения [3]. Дипивалоилметанат лантана является прекурсором для получения тонких пленок La_2O_3 [4], которые, например, могут использоваться в качестве подзатворного диэлектрика в полевых транзисторах [5,6].

В работе проведены исследования изобарных термодинамических свойств димера дипивалоилметаната лантана, $\text{La}_2(\text{dpm})_6$, в области высоких температур. Впервые измерена теплоемкость $\text{La}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$ в интервале 295–474 К методом ДСК. Полученные данные согласованы с низкотемпературными данными [8]. Температура плавления составляет 536 К [8]. Ниже температуры плавления при 455 К присутствует структурный фазовый переход, признаков наличия каких-либо других аномалий в поведении теплоемкости в интервале от комнатной температуры до температуры плавления не обнаружено.

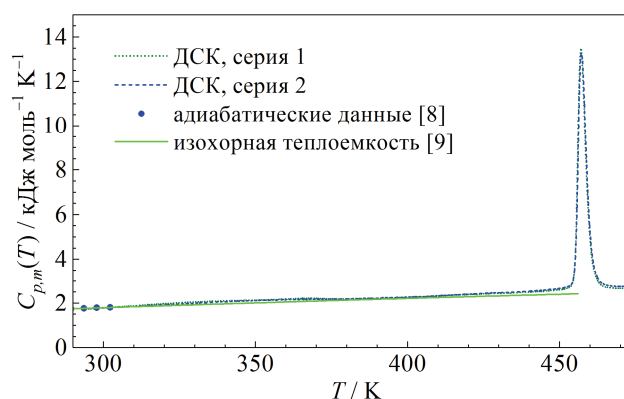


Рис. 1. Молярная теплоемкость $\text{La}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_6$

Сделано сравнение полученной изобарной теплоемкости с расчетными данными об изохорной теплоемкости [9], которое показало их правильное функциональное согласие. Вычислены изобарные термодинамические функции при высоких температурах: энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00385).

- [1] Kido J., Okamoto Y. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 2357–2368.
 [2] Martins J.P., Martín-Ramos P. et al. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 147. P. 1157–1164.
 [3] Jones A.C., Aspinall H.C. et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2005. V. 118. P. 97–104.
 [4] Bedoya C., Condorelli G.G. et al. // Chem. Vap. Deposition. 2006. V. 12. P. 46–53.
 [5] Liu L.N., Tang W.M., Lai P.T. // Coatings. 2019. V. 9. P. 217.
 [6] Thriveni G., Ghosh K. // J. Comput. Electron. 2019. V. 18. P. 924–940.
 [7] Yuikhan L., Mosyagina S.A. et al. // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. P. 843–846.
 [8] Беспятов М.А., Мусихин А.Е., Кузин Т.М. // Всеросс. конф. «XXXV Сиб. теплофиз. семинар», Новосибирск, 27–29 авг. 2019 г. С. 312.
 [9] Musikhin A.E., Bespyatov M.A. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. (in press).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЛЕТУЧИХ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ МАГНИЯ

Назарова А.А., Зеленина Л.Н., Викулова Е.С., Гельфонд Н.В.
ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: nazarova@niic.nsc.ru

В последнее время все большее внимание привлекают тонкие пленки MgO и MgF₂, получаемые методом металл-органического химического осаждения из газовой фазы (метод МОСVD). Оксид магния, MgO, широко используется при создании фотонных устройств связи, благодаря большой ширине запрещенной зоны (7.2 эВ), высокой термической стабильности ($T_{пл} = 2900^{\circ}\text{C}$) и электроизоляционных свойств ($\epsilon \sim 9.8$). Фторид магния широко используется в оптической промышленности вследствие уникального сочетания низкого показателя преломления с высоким коэффициентом дисперсии, прозрачности в широком диапазоне и благоприятных механических и теплофизических характеристик. Композиционные оксидно-фторидные материалы перспективны для использования в качестве двухслойных просветляющих покрытий, защитных покрытий для люминофоров, инфракрасных антибликовых покрытий.

Одним из важнейших элементов для успешного роста тонких пленок методом МОСVD является наличие эффективных металл-органических соединений, используемых в качестве летучих прекурсоров и количественных сведений об их термодинамических свойствах. Традиционными предшественниками для получения тонких пленок методом МОСVD являются β -дикетонаты металлов, но в случае магния они имеют высокие температуры плавления и низкую летучесть вследствие олигомерного строения. Решением этой проблемы является разнолигандное комплексообразование с нейтральными бидентатными донорами, в качестве которых наиболее перспективны диамины [1]. Вместе с тем, количественные термодинамические данные о таких соединениях практически отсутствуют.

В данной работе проведено детальное исследование процессов парообразования и термического поведения в конденсированной фазе разнолигандных комплексов магния с β -дикетонатами L и диаминами Q ($Q = R_2N(CH_2)_2NR_2$, R = H (en) или CH₃ (tmeda); $L = R^1C(O)CHC(O)R^2$, где $R^1 = R^2 = CF_3$ (hfac), C(CH₃)₃ (thd) или их комбинация (ptac)). В ходе работы с высоким выходами синтезированы комплексы Mg(ptac)₂(tmeda), Mg(thd)₂(en), Mg(hfac)₂(tmeda). Методами рентгенофазового и элементного анализа подтверждена чистота и индивидуальность полученных фаз. Термическое исследование выполнено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами и ДСК (Setaram 111). Определены области термической стабильности изученных соединений, впервые получены p - T зависимости насыщенного пара и термодинамические характеристики ($\Delta_{пер}H$, $\Delta_{пер}S$) фазовых переходов. Полученные данные будут использованы для определения оптимальных условий проведения МОСVD экспериментов и термодинамического моделирования этих процессов.

Синтез и характеристика разнолигандных комплексов магния выполнено в рамках проекта РФФИ № 18-08-01105_A.

[1] Hatanpää T, Kansikas J, Mutikainen I, Leskelä M. // Inorg. Chem. 2001;40:788-794.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ
В ПОЛУПРОДУКТАХ МЕТАЛЛУРГИИ МЕДИ И НИКЕЛЯ
НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССА ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ СУЛЬФИДНЫХ
МЕДНОНИКЕЛЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ НАДЕЖДИНСКОГО
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА**

Новожилова О.С., Старых Р.В., Савинова Ю.А.
ООО “Институт Гипроникель”, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Olya-novozhilova@inbox.ru

Надеждинский металлургический завод (НМЗ) является составной частью обогатительно-металлургического производства ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель». Для плавки сульфидных медно-никелевых концентратов на штейн здесь используется печь взвешенной плавки (ПВП).

В рамках работы исследованы три типа материалов, полученных с НМЗ: (1) образцы шихты, поступающей в печь взвешенной плавки, (2) полученные расплавы (штейн и шлак), и (3) образцы пыли из радиационной и конвективной частей котла-утилизатора. Образцы исследованы методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ДТГ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

Для проведения комплексного термоаналитического и термогравиметрического эксперимента использована установка TG-DTA SETSYS Evolution-1750 (SETARAM, Франция) с использованием ДТА-датчика S-типа (материалы термодпар Pt/PtRh 10%). Образцы массой 30-50 мг помещали в корундовый тигель объёмом 80 мкл и нагревали (и охлаждали) со скоростью 15°C/мин в динамической (40 мл/мин) инертной атмосфере. В качестве газа-носителя использовали предварительно очищенный от кислорода и влаги аргон марки ВЧ.

В результате обработки полученных термограмм выявлена незначительная (в случае шлака и штейна) или многоступенчатая (в случае шихты и пыли) потеря массы, связанная непосредственно с дегидратацией, десульфуризацией и частичным плавлением компонентов в веществе, а также обозначены температурные интервалы такого изменения массы.

Качественная и количественная информация о составе и строении материалов получена с использованием методов растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Исследования выполнены на растровом электронном микроскопе Vega TS 5130MM (Tescan, Чехия), оснащённом энергодисперсионным детектором с системой микроанализа INCA Energy и YAG кристаллом в качестве детектора отражённых электронов (Oxford Instruments, Великобритания).

По результатам исследования РЭМ-РСМА установлено, что основными составляющими исследованных образцов являются: (1) шихты – сульфидные минералы, (2) штейна – сульфидные составляющие, металлические и оксидные фазы, шлака – силикатная основа и сульфидно-металлический корольки, (3) пыли – оксидно-силикатные, силикатные, шпинельные и сульфидные составляющие.

Данная работа проводилась в рамках подготовки нового, обновленного и дополненного издания атласа минерального сырья, технологических промышленных продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО ГМК «Норильский Никель», с об [1].

[1] Атлас минерального сырья, технологических промышленных продуктов и товарной продукции ЗФ ОАО ГМК «Норильский никель»/ Москва/ Издательство «Руда и Металлы». 2010./УДК 669.34.33.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ АЛЮМИНАТОВ ЛЮТЕЦИЯ МЕТОДОМ ДТА В ВАКУУМЕ И В АТМОСФЕРЕ ГЕЛИЯ

¹Попова В.Ф., ²Петросян А.Г., ¹Уголков В.Л.

¹ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

²ИФИ НАН РА, Аштарак-2, Армения

e-mail: popova-ihs@mail.ru

Система $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется существованием трех соединений: $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (моноклинная структура), LuAlO_3 (структурный тип перовскита) и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (структурный тип граната). На их основе созданы десятки лазерных и сцинтилляционных материалов, имеющих важное практическое значение. Для их оптимизации необходимы углубленные исследования процессов, протекающих при кристаллизации в различных условиях, в частности в зависимости от природы окружающей среды. Наибольший интерес представляет область отношений 1:1 ввиду ряда особенностей и трудностей получения соединения LuAlO_3 .

В настоящей работе для исследований использованы монокристаллы LuAlO_3 и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, выращенные методом Бриджмена, и поликристаллы $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, синтезированные методом закалки из расплава. Анализируемые образцы представляли собой сколы от монокристаллов и поликристаллов объемом 10-15 мм³.

Комплексный термический анализ проводили в атмосфере гелия (99.999% чистоты) и в динамическом вакууме ($2 \cdot 10^{-5}$ mBar). Измерения проводили на установке STA 429 CD фирмы NETZSCH в интервале 40-2100°C со скоростью нагревания/охлаждения 10 и 20 K/min. Фазовый состав продуктов после охлаждения определяли методом рентгенофазового анализа (РФА).

Установлено, что соединение $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ стабильно до точки конгруэнтного плавления во всем исследуемом интервале температур, как в атмосфере гелия, так и в вакууме. При высоком перегреве (по температуре и продолжительности), расплав приобретает склонность к переохлаждению, экзоэффект наблюдается при более низкой температуре и образуется двухфазная смесь LuAlO_3 и Al_2O_3 .

Соединение LuAlO_3 является самой неустойчивой и трудносинтезируемой фазой. Разложение в вакууме начинается в твердой фазе при 1500°С и заканчивается при плавлении; при невысоком перегреве расплав образует при затвердевании двухфазную смесь $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и Lu_2O_3 . В атмосфере гелия перегретый (2099°С) расплав переохлаждается (до ~ 1644°С) и кристаллизуется перовскитовая фаза LuAlO_3 .

Соединение $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ оптимальным образом может быть синтезировано вблизи температуры плавления. Нами установлен и подтвержден инконгруэнтный характер плавления моноклинной фазы. По данным РФА, после неравновесного затвердевания расплава и медленного охлаждения, состав образца состоит из двухфазной смеси $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и Lu_2O_3 , как в атмосфере гелия, так и в вакууме.

Ранее в работе [1] подобным образом нами исследованы алюминаты лютеция в аргон-водородной среде. Сравнение результатов поведения алюминатов в различных средах (аргон-водород, гелий, вакуум) показало, что принципиальной разницы в их устойчивости в зависимости от среды нет, однако числовые значения температур эндоэффектов и экзоэффектов отличаются.

[1] Petrosyan A.G., Popova V.F., Ugolkov V.L. et al. // J. Cryst. Growth. 2013. V.377, P.178-183.

СОЛИДУСНО-ЛИКВИДУСНАЯ ЧАСТЬ СИСТЕМЫ $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sm}_2\text{S}_3$

Русейкина А.В., Рудых Е.М., Чекунова К.А.

ТюмГУ, Тюмень, Россия

e-mail: e.m.rudykh@mail.ru

Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sm}_2\text{S}_3$ с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения SmCuS_2 и областей твердых растворов (ТР) на основе исходных соединений.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на установке Setsys Evolution 1750. Условия съемки: термopара PtRh 6%-PtRh 30%, $m_{\text{образца}} = 100\text{--}110$ мг, алундовый тигель $V = 100$ мкл, $v_{\text{нагрева}} = 5$ К/мин, инертная атмосфера ($v_{\text{потока Ar}} = 25$ мл/мин). Погрешность определения температур и энтальпий фазовых превращений составляет 0.5 % и 12 % соответственно. Согласно термогравиметрическому анализу потери массы в ходе эксперимента не наблюдалось.

На термограммах образца 1 мол. % Sm_2S_3 присутствует тепловой эффект плавления образцов из области ТР на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$. На термограммах образцов 2–8 % при 1369 ± 5 К зафиксирован пик плавления эвтектических кристаллов. Сначала наблюдается увеличение величины площади пика от 0.5 kJ/mol (2%) до 8.5 kJ/mol (6%), а затем уменьшение до 0.2 kJ/mol (8%). На основании анализа данных ДСК, построения треугольника Таммана и экстраполяции линий ликвидус на эвтектическую горизонталь состав эвтектики принят 6 мол. % Sm_2S_3 . Составлено уравнение материального баланса фаз, участвующих в фазовом превращении: $0.64 \text{ ТР } \gamma\text{-Cu}_2\text{S} (0.015\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.985\text{Cu}_2\text{S}) + 0.36 \text{ ТР } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.085\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.915\text{Cu}_2\text{S}) = \text{Ж} (0.06\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.94\text{Cu}_2\text{S}); \Delta H = 8.5 \text{ kJ/mol}$.

На термограммах составов 9–11 % температуры начала теплопоглощения закономерно увеличиваются $1393 \text{ К} \rightarrow 1396 \text{ К} \rightarrow 1397 \text{ К}$, а в образцах 11–24% – уменьшаются $1377 \text{ К} \rightarrow 1370 \text{ К} \rightarrow 1365 \text{ К} \rightarrow 1364 \text{ К} \rightarrow 1360 \text{ К} \rightarrow 1348 \text{ К} \rightarrow 1347 \text{ К}$ и соответствуют температурам линии солидус на фазовой диаграмме. Линия ликвидус построена при аппроксимации данных ДСК полиномами второй степени. В системе образуется область ТР на основе $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$, имеющая иррациональный максимум при 11 мол. % Sm_2S_3 и $T = 1397 \text{ К}$.

Тепловой эффект инконгруэнтного плавления соединения SmCuS_2 зарегистрирован в образцах 38–93 мол.%. при $1407 \pm 10 \text{ К}$, максимальная площадь пика приходится на состав 50 мол. % Sm_2S_3 . Пик инконгруэнтного плавления SmCuS_2 не разрешается на кривой нагревания, но явно проявляется на кривой охлаждения. Составлено уравнение материального баланса фаз, участвующих в фазовом превращении: $\text{SmCuS}_2 (0.5\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.5\text{Cu}_2\text{S}) \leftrightarrow 0.79 \text{ Ж} (0.38\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.62\text{Cu}_2\text{S}) + 0.21 \text{ ТР } \gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3 (0.94\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.06\text{Cu}_2\text{S})$.

Между фазами $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ и SmCuS_2 образуется эвтектика, координаты определены построением треугольника Таммана по данным микроструктурного анализа: $1347 \pm 7 \text{ К}$, 29 мол. % Sm_2S_3 . Уравнение материального баланса фаз, участвующих в эвтектическом превращении, имеет следующий вид:

$0.16 \text{ ТР } \beta\text{-Cu}_2\text{S} (0.25\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.75\text{Cu}_2\text{S}) + 0.84 \text{ SmCuS}_2 (0.50\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.50\text{Cu}_2\text{S}) = \text{Ж} (0.29\text{Sm}_2\text{S}_3; 0.71\text{Cu}_2\text{S}); \Delta H = 12.21 \text{ kJ/mol}$.

Согласно экстраполяции линии солидус и ветви треугольника Таммана на эвтектическую горизонталь при температуре эвтектики 1369 К в $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ растворяется 1.5 мол. % Sm_2S_3 , в $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ при 1347 К растворяется 25 мол. % Sm_2S_3 .

СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМОРФИЗМА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ДАВЛЕНИИ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ. ПОЛИМОРФИЗМ ТОЛАЗАМИДА

¹Федоров А.Ю., ^{1,2}Рычков Д.А.

¹НГУ, Новосибирск, Россия

²ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: rychkov.dennis@gmail.com

Изучение поведения молекулярных кристаллов при высоком давлении помогает найти пределы их устойчивости, а также получить ранее неизвестные новые фазы. Это может привести к созданию новых материалов и их форм для различных приложений: фармацевтика, оптоэлектроника и т. д. Тем не менее, до недавнего времени не существовало единой практической схемы для исследования органических молекул под высоким давлением. При таких исследованиях важно уделять пристальное внимание различным интервалам давлений и при этом исследовать взаимодействия на молекулярном уровне.

В этой работе мы сравниваем различные расчетные методы для исследования молекулярных кристаллов при высоком давлении с точки зрения энергии конкретных взаимодействий. Полиморфные модификации толзамида взяты в качестве репрезентативной системы. Показано, что стоит учитывать не только «структурообразующие» взаимодействия, например водородные связи и стэкинг-взаимодействия, но и множественные ван-дер-ваальсовы взаимодействия. Более того, мы сравнили две разные концепции для изучения конкретных водородных связей с точки зрения абсолютной и относительной энергии, показывая их важность для понимания поведения полиморфных модификаций толзамида при высоком давлении. Наконец, сформулированы несколько важных деталей исследования органических кристаллов при высоком давлении на молекулярном уровне с помощью расчетных методов. [1]

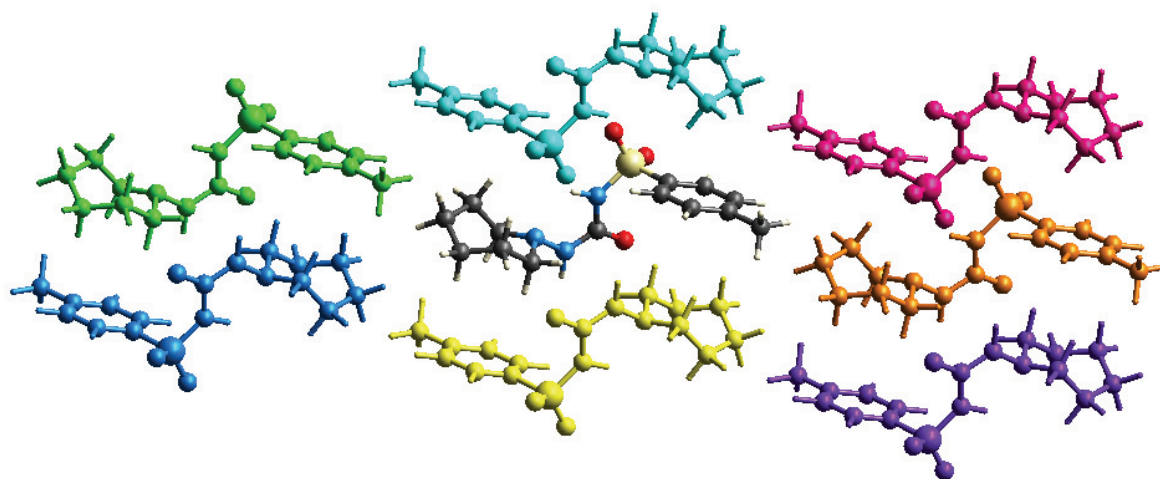


Рис. 1. Визуализация парных межмолекулярных взаимодействий в форме II, показывающая так называемое «структурообразование» – молекулы с водородными связями желтого и голубого цвета, а также дальнедействующие взаимодействия (молекулы других цветов)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант №18-73-00154).

[1] Федоров А. Ю., Рычков Д. А //ЖСХ. 2020. Т. 61, № 9. в печати.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ ТЭ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

¹Саётова Н.С., ¹Крайнова Д.А., ¹Расковалов А.А., ^{1,2}Кузьмин А.В.

¹ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

e-mail: n.saetova@yandex.ru

Из-за экстремальных условий работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) к применяемым в них функциональным материалам предъявляют повышенные требования по химической совместимости друг с другом. Проблема совместимости катодных, анодных и электролитных материалов друг с другом может быть потенциально решена путём подбора схожего катионного состава. В то же время, такой подход невозможно использовать при коммутации единичных элементов ТОТЭ с использованием стеклокерамических герметиков, которые в настоящее время являются наиболее перспективными материалами для этих целей. Проблема химической совместимости стеклогерметиков с функциональными материалами ТОТЭ встаёт наиболее остро при использовании протон-проводящих электролитов из-за их повышенной по сравнению с YSZ химической активности. В настоящее время проверка совместимости проводится экспериментальным путём, что является ресурсо- и времязатратным процессом. Более эффективным может стать использование моделирования, позволяющего спрогнозировать взаимодействие ещё до синтеза стекла. В данной работе метод термодинамического моделирования (ТДМ) применён для прогнозирования взаимодействия между алюмосиликатными стеклогерметиками и материалами, применяемыми в ТОТЭ с протонным электролитом. Для проверки адекватности полученных результатов химическое взаимодействие было исследовано экспериментальным путём с помощью метода РФА. Для проведения ТДМ использовалась программа ASTRA, стекло задавалось как идеальный раствор силикатов, рассчитанный на основании элементного состава.

При исследовании взаимодействия с NiO показано, что в ходе выдержки при 850 °С в течение 250 ч не наблюдается взаимодействия герметика и материала, но наблюдается кристаллизация стекла с выделением SrSiO₃ и оксида кремния. В данном случае полученные данные частично согласуются с результатами ТДМ, по результатам которого формируются SrSiO₃, SiO₂ и ряд силикатов, не представленных на рентгенограммах (не приведены на рисунке).

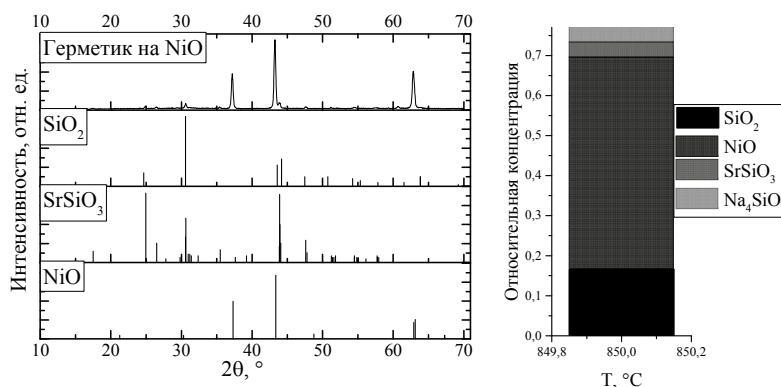


Рис. 1. Результаты исследования химического взаимодействия алюмосиликатного герметика и NiO, полученные экспериментально и путём термодинамического моделирования

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1942.2019.1) и частично поддержана проектом РФФИ № 17-58-04116.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-MoO}_3$ И ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (ВВО)

Симонова Е.А., Кузнецов А.Б., Кононова Н.Г., Шевченко В.С., Кох А.Е.
Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, Россия
e-mail: simonovaea@igm.nsc.ru

Нецентросимметричные кристаллы боратов прозрачны в ультрафиолетовой области спектра, имеют наиболее высокую лазерную стойкость, и поэтому широко используются в фундаментальной и прикладной оптоэлектронике [1,2]. Нелинейно-оптические кристаллы низкотемпературной модификации бората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (ВВО) до сих пор остаются одними из важнейших кристаллов, получение которых затруднено полиморфным переходом ($T_{\alpha\leftrightarrow\beta} = 925^\circ\text{C}$) и связано с целым рядом трудностей, обусловленных специфическими свойствами бариево–боратных систем (высокой вязкостью расплавов, склонностью к переохлаждению и стеклообразованию [3]). Ввиду повышения требований к оптическому качеству кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ актуальной остается задача поиска новых растворителей для их выращивания.

Методами твердофазного синтеза, дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализов изучены особенности ряда фазовых соотношений в тройной взаимной системе $\text{Li, Ba // BO}_2, \text{F}$. Проведено визуально–политермическое исследование (ВПА) процессов затравления и роста кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (ВВО) в данной системе.

Фазовые реакции и фазовые равновесия, возникающие при выращивании монокристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ из раствора в расплаве, вписываются в четырехкомпонентную систему из оксидов бария, бора, натрия и молибдена. На основании изученных фазовых равновесий в системах – $\text{BaO - B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O - MoO}_3$ и $\text{BaB}_2\text{O}_4 - \text{BaO - Na}_2\text{O - MoO}_3$ доказано уменьшение вязкости боратных систем за счет оксида молибдена, а также был проведен ряд ростовых экспериментов и осуществлен подбор режимов для выращивания кристаллов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$.

Работа выполнена за счет средств проекта РФФИ №18-08-01157 А.

- [1] Nikogosyan D.N. Nonlinear optical crystals: A complete survey. N.Y.: Springer, 2005. - 427 p.
[2] P.P.Fedorov, A.E.Kokh, N.G.Kononova // Barium borate $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ as a material for nonlinear optics // Russian Chemical Reviews. 2002. V. 71. № 8. P. 651-671.
[3] V. Nikolov, P. Peshev, J. Solid State Chem, 1992, 96, 48–52.
[4] Kokh A.E., Kononova N.G. Crystal growth under heat field rotation conditions // Solid-State Electron. 2000. V. 44, №5. P. 819-824.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ И $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

¹Столярова В.Л., ^{1,2}Ворожцов В.А., ^{1,2}Шилов А.Л., ^{1,2}Лопатин С.И., ¹Шугуров С.М.

¹СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

²ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ перспективны для получения материалов высшей огнеупорности, например термобарьерных покрытий и керамических форм для литья деталей газотурбинных двигателей, а также материалов для ядерной промышленности [1-3]. Однако при высоких температурах синтеза и эксплуатации огнеупорной керамики может наблюдаться избирательное испарение компонентов, приводящее к изменению химического и фазового состава материалов. Таким образом, очевидна необходимость изучения процессов испарения и термодинамических свойств в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температурах до 3000 К.

Образцы в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ получены керамическим методом и идентифицированы с привлечением как рентгенофлуоресцентного, так и рентгенофазового анализа. Термодинамические свойства керамики на основе рассматриваемых систем изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре MS-1301 при испарении образцов из вдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры [4].

Показано, что основными молекулярными формами пара над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температуре 2373 К являлись SmO , Sm , YO и O , а над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ также SmO , Sm и O . Определены парциальные давления идентифицированных молекулярных форм пара при указанной температуре в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в концентрационных интервалах 10-90 мол. % Sm_2O_3 и 33-90 мол. % Sm_2O_3 соответственно. Впервые получены температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над индивидуальным Sm_2O_3 и гафнатом самария $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ соответственно в температурных интервалах 2265-2668 К и 2222-2650 К.

Активности компонентов и избыточные энергии Гиббса, найденные при температуре 2373 К в рассматриваемых системах, свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения. Концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса аппроксимированы согласно уравнению Редлиха-Кистера. Полученные величины термодинамических свойств сопоставлены с результатами, определенными ранее в аналогичных бинарных системах на основе Y_2O_3 , а также на основе HfO_2 и оксидов редкоземельных элементов. С привлечением обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов выявлены корреляции между отклонениями термодинамических свойств в изученных системах от идеальности и рассчитанными относительными числами

связей, существующих в гипотетических твёрдых растворах этих систем с учетом второй координационной сферы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00721).

[1] Kablov E.N. // Her. Russ. Acad. Sci. 2012. V. 82, № 3. P. 158–167.

[2] Mikuškievicz M., Migas D., Moskal G. // Surf. Coatings Technol. 2018. V. 354. P. 66–75.

[3] Wang J., Li H.P., Stevens R. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27, № 20. P. 5397–5430.

[4] Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Shilov A.L., Lopatin S.I., Shugurov S.M. // Mat. Chem. Phys. 2020. V. 252. P. 123240.

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ, ПАРАМЕТРОВ КВАДРУПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ДИФФУЗИИ ИОНОВ Na В МОЛИБДАТАХ $A_3Na(MoO_4)_2$ ($A=K, Cs$) СО СТРУКТУРОЙ ГЛАЗЕРИТА

Суетин Д.В., Сердцев А.В., Медведева Н.И.
ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: suetin@ihim.uran.ru

Натрийсодержащие молибдаты с открытой каркасной кристаллической структурой, такие как NASICON, лионсит или аллюодит могут иметь высокую ионную проводимость и привлекают большое внимание как перспективные твердые электролиты. Недавно молибдаты переходных металлов были предложены также в качестве перспективных катодных материалов для аккумуляторных Na-ионных батарей. Двойные молибдаты с общей формулой $A_3B(MoO_4)_2$ ($A = Na, K, Rb, Cs, B = Na, K$) и с двумя различными щелочными катионами принадлежат к семейству глазеритов [1]. В соединениях со структурой глазерита обнаружена высокая ионная проводимость, механизм которой не был установлен.

В данной работе с помощью неэмпирических расчетов изучена структурная стабильность, электронные свойства, рассчитаны квадрупольные параметры и оценена диффузия натрия в $A_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ с тригональной ($A = Cs$) и моноклинной ($A = K$) структурами типа глазерита для различных значений x . Все расчеты на основе теории функционала плотности (DFT) были выполнены с использованием программного пакета моделирования Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) [2] в рамках метода присоединенных волн (PAW).

Проведенные DFT расчеты показывают, что избыточные атомы Na предпочтительно занимают позиции Cs(2) и K(1) в $Cs_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ и $K_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ соответственно. Оба молибдаты являются диэлектриками с широкой запрещенной зоной ~ 4.2 эВ, которая не меняется с величиной x . Рассчитаны градиенты электрического поля в позициях A, Na, исходя из которых, предсказаны положение и интенсивность линий ЯМР ^{133}Cs , ^{39}K и ^{23}Na в $Cs_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ и $K_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ и их зависимость от значения x .

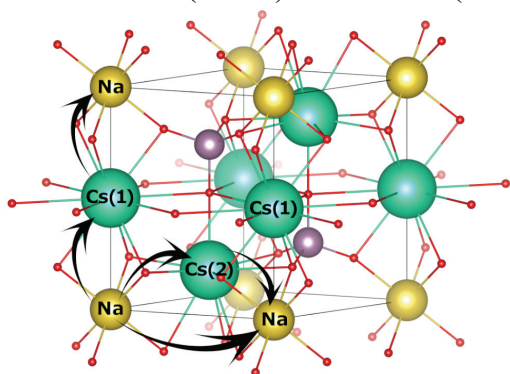


Рис. 1. Возможные пути диффузии Na ионов в $Cs_3Na(MoO_4)_2$ со структурой глазерита

На основе расчетов в рамках метода NEB были определены пути миграции и позиции, участвующие в диффузии ионов Na, рис. 1. Показано, что миграция Na через регулярные позиции натрия в $A_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ ($A = K, Cs$) имеет очень высокие энергетические барьеры. Гораздо более низкие барьеры соответствуют Na миграции через A-центры, и диффузия Na может быть достигнута для нестехиометрических глазеритов, легированных двухвалентными или трехвалентными ионами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-12-00395).

[1] Zolotova E.S. et al // J. Solid State Chem. 2016. V. 233. P. 23-29.

[2] Kresse G. and Hafner J. // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, N. 20. P. 14251–14269.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ СЕЧЕНИЙ В СИСТЕМЕ Fe-Cu-As-S

¹Трофимов Е.А., ²Старых Р.В., ²Синёва С.И., ²Новожилова О.Е. ¹Зайцева О.В.

¹ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, Россия

²СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: tea7510@gmail.com

Высокая токсичность мышьяка и его соединений существенно повышает себестоимость ряда металлургических технологий. Решению проблем удаления сопутствующего мышьяка из технологических процессов и перевода его в малорастворимые, нетоксичные и допускающие хранение формы посвящён достаточно большой объём научно-прикладных работ. Несмотря на определённые достигнутые в этой области научные и технологические результаты, на действующих предприятиях эта задача пока далека от решения, и представляется целесообразным подойти к ее решению с применением физико-химического подхода. При этом наиболее эффективными представляются способы деарсенизации, предусматривающие перевод мышьяка в сульфиды и арсениды различных металлов, так как они компактны, удобны для транспортировки, складирования и захоронения.

Пирометаллургические пути связывания мышьяка в безопасные и устойчивые соединения, как правило, предусматривают перевод мышьяка в форму сульфидов и/или в раствор As-Fe. И сера, и железо являются обязательными компонентами практически любого мышьяксодержащего сырья цветных и драгоценных металлов. В процессе производства меди из руд с высоким содержанием мышьяка связывание мышьяка в соединения или растворы системы Fe-Cu-As-S является закономерным, а знание фазовых равновесий, реализующихся в указанной четырехкомпонентной системе, должно лежать в основе технологий деарсенизации металлургических полупродуктов и последующей нейтрализации мышьяка. При этом предварительно необходимо изучить фазовые равновесия в бинарных сечениях этой системы, чему и посвящена настоящая работа.

В процессе проведённых работ, опираясь на данные экспериментальных исследований, осуществлено термодинамическое описание всех бинарных сечений в системе Fe-Cu-As-S. Созданы базы термодинамических характеристик, позволяющие проводить расчёты фазовых равновесий в этих системах посредством программного обеспечения FactSage.

Полученная информация о фазовых равновесиях в системе Fe-Cu-As-S, а также комплекс оптимизированных данных о термодинамических характеристиках фаз, которые образуются в этой системе, являются базой для построения диаграммы фазовых равновесий для четырехкомпонентной системы Fe-Cu-As-S. При этом уже полученная информация позволила осуществить термодинамическое моделирование процессов получения меди из сульфидных руд с высоким содержанием мышьяка, что в свою очередь позволило разработать новые способы деарсенизации медных руд и концентратов, позволяющие перевести мышьяк в малотоксичную форму и удалить его из технологической цепочки производства меди.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-24166.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НОВЫХ ЛЕТУЧИХ НЕСИММЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ФТОРИРОВАННЫХ В-ДИКЕТОНАТОВ ПАЛЛАДИЯ

^{1,2}Тряхов Д.Е., ¹Николаева Н.С., ^{1,2}Зеленина Л.Н.

¹ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

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

Летучие соединения палладия широко используются в качестве прекурсоров в методе химического осаждения из газовой фазы (CVD) для формирования функциональных пленок или наночастиц. Значительное влияние на свойства осаждаемых структур оказывают физико-химические свойства прекурсоров, такие как летучесть, термическая стабильность, температурный интервал между сублимацией и разложением паров. В связи с этим, одними из наиболее широко используемых соединений являются β-дикетонаты металлов. Известно, что введение фторированных терминальных заместителей в β-дикетоны приводит к значительному увеличению летучести прекурсоров [1, 2]. Как следствие, исследование влияния фторирования на термическое поведение палладиевых комплексов до сих пор актуально.

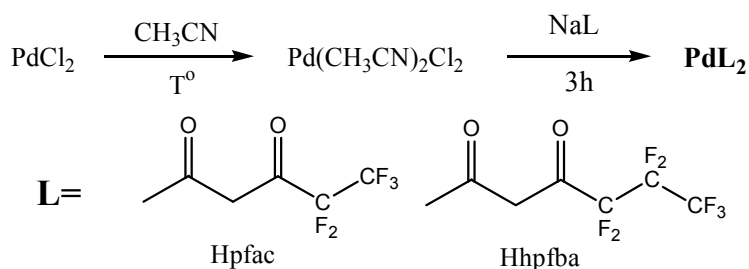


Рис. 1. Схема синтеза $[\text{Pd}(\text{pfpa})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{hpfa})_2]$

В данной работе представлен синтез двух новых комплексов палладия – $[\text{Pd}(\text{pfpa})_2]$ и $[\text{Pd}(\text{hpfa})_2]$, путем взаимодействия хлорацетонитрила палладия с натриевой солью соответствующего лиганда (рис. 1). Полученные соединения были очищены сублимацией и охарактеризованы методами элементного анализа, методами ИК-, ЯМР-спектроскопии. Методом РСА исследованы кристаллические структуры полученных комплексов. Методом ТГ-DТА изучено термическое поведение комплексов Pd в конденсированной фазе. Статическим методом с мембранным нуль-манометром было изучено давление насыщенного и ненасыщенного пара $[\text{Pd}(\text{pfpa})_2]$ в широком температурном интервале и получены термодинамические параметры процессов сублимации и испарения. Проведено сравнение с ближайшими фторированными аналогами и построены качественные ряды летучести.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-33-20128).

[1] Zharkova G. I. et al. Volatility and crystal lattice energy of palladium (II) chelates //Journal of Structural Chemistry. – 2005. – Т. 46. – №. 2. – С. 320-327.

[2] Zharkova G. I. et al. Vapor pressure and crystal lattice energy of volatile palladium (II) β-iminoketonates //Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2011. – Т. 103. – №. 1. – С. 381-385.

КАЛОРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $\text{Cs}_{0.43}\text{Bi}_{0.57}$ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Хайрулин А.Р., Савченко И.В., Станкус С.В.
ИТ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: rainjke95@yandex.ru

Жидкие сплавы щелочных металлов с висмутом имеют ряд интересных особенностей, связанных со значительной разницей в электроотрицательности компонентов. Наряду с металлическим типом межатомной связи, традиционной для системы из двух металлов, в данных расплавах образуется ионная связь. Появление ионных комплексов приводит к отклонениям структурно-зависимых свойств от расчетов по законам идеального раствора и появлению пиков на концентрационных зависимостях теплофизических свойств таких систем. К сожалению, многие свойства систем щелочной металл – висмут остаются неисследованными, хотя надежные экспериментальные данные могли бы дать определенный вклад в развитие теории сплавов с частично ионным характером межатомного взаимодействия.

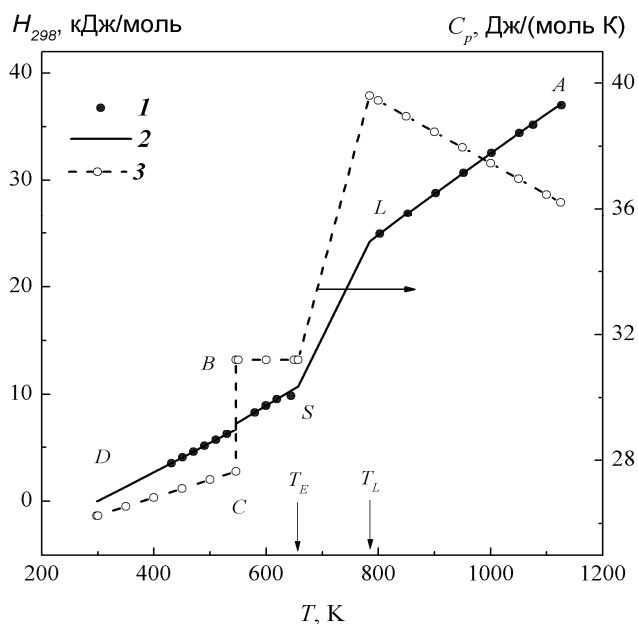


Рис. 1. Измеренные значения энтальпии (1), ее аппроксимация (2) и температурная зависимость теплоемкости (3) сплава $\text{Cs}_{0.43}\text{Bi}_{0.57}$ в твердом и жидком состояниях

Были произведены измерения энтальпии сплава Cs-Bi, содержащего 43 ат. % Cs в интервале температур 430–1125 К в твердом и жидком состояниях. Измерения проводились на массивном калориметре смешения с изотермической оболочкой [1]. Сплавы приготавливались из компонентов чистотой 99.94 мас. % (Cs) и 99.98 масс. % (Bi). Приготовление образца и заваривание его в ампуле из нержавеющей стали (12X18H10T) происходило в перчаточном боксе с аргоновой атмосферой. Первичные данные аппроксимировались методом наименьших квадратов.

Теплоемкость получена дифференцированием данных по энтальпии. Оцениваемая погрешность измерения энтальпии составляет 0.4–0.5%, а теплоемкости – порядка 1%. На рис. 1 приведены полученные данные по энтальпии и теплоемкости. Значительное отклонение теплоемкости от расчетов по законам идеального раствора подтверждает существующее в литературе предположение о наличии в структуре данного расплава ионных комплексов, разрушающихся с ростом температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-19-10023-П).

[1] Станкус С.В., Савченко И.В., Яцук О.С. // ПТЭ. 2017. № 4. С. 150-156.

ТРОЙНАЯ СИСТЕМА Sn–P–As

Шевелюхина А.В., Семенова Г.В., Сушкова Т.П.
ВГУ, Университетская площадь, 1, Воронеж, 394018
e-mail: alexandrashevelyuhina@yandex.ru

Соединения типа $\text{SnB}^{\text{V}}(\text{B} - \text{P}, \text{As})$ и твердые растворы на их основе являются перспективными материалами для изготовления анодов Li (Na, K)-ионных аккумуляторов [1,2]. Для установления условий существования и протяженности твердых растворов необходимо исследование фазовых диаграмм соответствующих тройных систем. В системе Sn–P–As ранее было установлено существование непрерывного ряда твердых растворов (α) между изоморфными фазами Sn_4P_3 и Sn_4As_3 , а также формирование ограниченных твердых растворов на основе арсенида олова (β -фаза) и высшего фосфида олова SnP_3 (γ -фаза) [3]. Четырехфазное равновесие с участием расплава и этих трех твердых фаз реализуется при температуре 818 К и носит эвтектический характер $\text{L} \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$. Исследование системы в области больших концентраций летучих компонентов связано с экспериментальными трудностями из-за высокого давления пара летучих компонентов и наличия расслоения в жидкой фазе в бинарной системе Sn–P. В настоящей работе было исследовано политермическое сечение SnAs–SnP₃ системы Sn–P–As. Образцы получали из шихты, обогащенной фосфором, и подвергали гомогенизирующему отжигу в течение 150 часов. На рентгеновских дифрактограммах образцов с содержанием SnP₃ до 30 мол. % наблюдаются только линии SnAs, смещенные в сторону больших углов, что свидетельствует о замещении мышьяка фосфором. При более высоких концентрациях SnP₃ сплавы представляют собой смесь двух фаз: твердых растворов на основе моноарсенида олова (β) и фосфида олова SnP₃ (γ). По данным дифференциального термического анализа для сплавов, содержащих от 30 до 80 мол. % фосфида олова, регистрируется одинаковая температура первого эндоэффекта – 830 К. Анализ возможных схем фазовых равновесий в тройной системе в области высокой концентрации летучих компонентов (более 50 мол. %) позволяет утверждать, что при данной температуре осуществляется перитектический процесс с участием фаз β , γ , а также твердого раствора олова в бертоллидной фазе $\text{As}_{1-x}\text{P}_x$ ($x = 0.3-0.4$), существующей в бинарной системе As–P: $\text{L} + (\text{As}_{1-x}\text{P}_x) \leftrightarrow \beta + \gamma$. Построена T - x диаграмма политермического сечения SnAs–SnP₃. Установлено, что расслоение в расплаве, характерное для бинарной системы Sn–P, имеет место и в тройной системе. Для сечения SnAs–SnP₃ оно наблюдается при содержании фосфида олова в образцах более 80 мол. %.

- [1] Lan D., Wang W., Shi L., Huang Y., Hu L., Li Q. // J. Mater. Chem. A. 2017. Issue 12, Vol. 5. P. 5791-5796.
[2] Shin H-S., Jung K., Jo Y., Park M., Kim H., Lee J. // Scientific Reports. 2016. 6, 26195.
[3] Kononova E.Yu., Semenova G.V., Sinyova S.I., Sushkova T.P. // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2014. Vol. 117, № 3. P. 1171-1177.

**ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА
ПРИ ПОСТРОЕНИИ СУБСОЛИДУСНЫХ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ**

Шестаков В.А., Грачев Е.В., Косяков В.И.
ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Основной объем информации о фазовых диаграммах в литературных источниках и специализированных базах данных относится к однокомпонентным, бинарным и тройным системам, а четырехкомпонентные системы изучены гораздо хуже. Существует несколько причин большого дефицита информации о четверных фазовых диаграммах. Основная из них связана с увеличением размерности, что приводит к усложнению традиционного описания диаграмм в виде двумерных изображений их проекций и сечений. Другой причиной дефицита информации о четверных фазовых диаграммах является трудность, связанная с тем, что для экспериментального определения ее тетраэдрации требуется, как правило, проведение большого количества экспериментальной работы. Обычно она заключается в синтезе множества образцов заданного состава, которые отжигают при выбранной температуре до установления термодинамического равновесия и после закалки определяют их фазовый состав. Решение задачи об оптимизации экспериментального построения фазовых диаграмм тройных систем описано в [1]. Целью данной работы является построение алгоритма, позволяющего существенно снизить количество экспериментов, необходимое для построения равновесной тетраэдрации фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы с соединениями постоянного состава.

Для достижения поставленной цели была создана специальная программа. Предполагается, что определен состав всех существующих в системе соединений. По списку соединений и их составов программа вычисляет все возможные в системе тетраэдрации. Алгоритм решения этой задачи без учета состава соединений описан в [2]. Этот алгоритм, был адаптирован для перечисления тетраэдраций в четырехкомпонентной системе с соединениями заданного состава. Модифицированная программа выдает список фигуративных точек, описывающих предпочтительные составы экспериментальных образцов. В этот список входят точки трех видов: (1) точки, лежащие на пересечении двух конод, (2) точки, лежащие на пересечении конод с треугольниками, образованными точками, отвечающими составам компонентов и соединений, (3) точки, расположенные в центрах всех возможных элементарных тетраэдров, образованных всеми конодами. Программа позволяет в процессе интерактивной процедуры выбрать из списка фигуративных точек минимальное множество фигуративных точек, достаточное для построения любой тетраэдрации. Она рассчитана на исследование фазовых диаграмм систем, содержащих не более пяти соединений. Эффективность программы была проверена на 10 тестовых примерах с имитированными экспериментальными данными для систем, содержащих одно двойное, три тройных и одно четверное соединения. Расчеты показали, что в этих примерах для построения равновесной тетраэдрации потребовалось исследовать от 1 до 5 образцов.

1. Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V. // MATCH. 2013. V. 69, № 3. P. 795-804.
2. Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В., Комаров В.Ю. // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 10. С. 1325-1321.

**ТЕРМОДИНАМИКА СИНТЕЗА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

¹Амерханова Ш.К., ²Фролова С.А., ¹Шляпов Р.М., ¹Уали А.С.

¹ЕНУ им. Л. Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

²ДонНАСА, ул. Державина, 2, г. Макеевка, 286123

e-mail: rustamshlyapow@gmail.com

Теплоаккумулирующие материалы (ТАМ) на базе кристаллогидратов широко применяются для стабилизации колебаний и скачков температур при эксплуатации автомобиля в отопительных системах. С другой стороны важной задачей является модификация уже имеющихся материалов кристаллогидратов сульфата и тиосульфата натрия, в основе которой лежат тепловые эффекты взаимодействия между матрицей и добавкой. Поэтому целью работы является оценка термодинамических характеристик процесса синтеза ТАМ фазового перехода на основе пентагидрата тиосульфата натрия с добавкой вольфрамата натрия, обладающей высокой растворимостью в широком интервале температур [1].

Результаты расчета степени диссоциации и констант равновесия «ассоциат – ионы электролита» приведены в таблице.

Таблица. Результаты расчета степени диссоциации, констант ассоциации, термодинамических параметров процессов ассоциации для смеси $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ для соотношения 1:10

| Т, К | WO_4^{2-} | | $-\Delta_{\text{асс.}} H_T^0$, кДж/моль | $-\Delta_{\text{асс.}} G_T^0$, кДж/моль | $-\Delta_{\text{асс.}} S_T^0$, Дж/мольК |
|------|----------------------|-----------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| | α , % | $\ln K^*$ | | | |
| 323 | $3,50 \cdot 10^{-5}$ | 32,15 | 522,83 | 86,33 | 1351,40 |
| 328 | $3,30 \cdot 10^{-5}$ | 29,14 | 539,27 | 79,47 | 1401,86 |
| 333 | $2,85 \cdot 10^{-3}$ | 26,13 | 555,72 | 72,35 | 1451,56 |
| 338 | $2,39 \cdot 10^{-3}$ | 23,13 | 572,17 | 64,98 | 1500,53 |

Примечание: K^* – константа ассоциации равная $(1/K_d)$

Из данных по изменению энтальпии ассоциатообразования в системе тиосульфат натрия – вольфраматы натрия – вода, видно, что при увеличении температуры наблюдается уменьшение выделения тепла. Видимо, это связано с возрастанием растворимости вольфрамата натрия и уменьшением прочности связи в ионном ассоциате, тем самым образование более устойчивого ионного комплекса сопровождается выделением тепла. Таким образом были рассчитаны термодинамические параметры синтеза модифицированного ТАМ на основе пентагидрата тиосульфата натрия.

Работа выполнена в рамках проекта КН МОН РК (грант № 0113РК00961).

[1] Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. 392 с.

[2] Корыта И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия.- М.: Мир, 1977.- 472 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОПРОСОВ СТАБИЛЬНОСТИ КОВАЛЕНТНО-СВЯЗАННОЙ НИТРОГРУППЫ НА ГРАФЕНЕ ЧИСТОМ, ГИДРИРОВАННОМ, ФТОРИРОВАННОМ, И ОКСИДЕ ГРАФЕНА

¹Ямалетдинов Р.Д., ²Никифоров Я.А.

¹ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

e-mail: yamaletdinov@niic.nsc.ru

В данной работе рассматривается возможность существования производных нитрографена с невозмущенным остовом графена. На основе расчетов из первых принципов показано, что, хотя NO_2 не может образовывать ковалентную связь с графеном, это становится возможным в некоторых структурах графана, фторографена и оксида графена. Выполнен анализ влияния соседей на прочность связи $\text{C}-\text{NO}_2$, механизмов ее возможной стабилизации, и возможных путей синтеза.

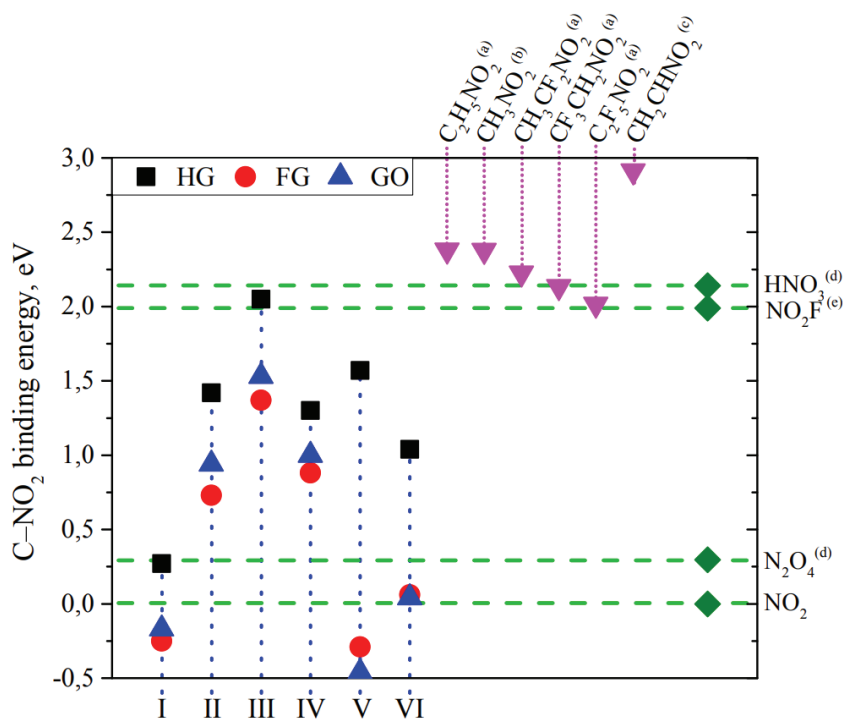


Рис. 2: Сравнение энергий связи $\text{C}-\text{NO}_2$
некоторых рассмотренных элементарных структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-32-60012).

[1] Yamaletdinov R.D., "On the stability and existence of nitro-graphene, nitro-graphane, and nitrographene oxide," 2020. arXiv: 2008.04749.

III. Приборы и техника термодинамических исследований

**LIQUID ORGANIC HYDROGEN CARRIERS:
AN UPCOMING ALTERNATIVE TO CONVENTIONAL TECHNOLOGIES.
THERMOCHEMICAL STUDIES**

Verevkin S.P.

University of Rostock, Rostock, Germany
e-mail:sergey.verevkin@uni-rostock.de

Organic heteroaromatics as liquid hydrogen storage has been considered as an auspicious alternative to conventional technologies. Due to the very low density of H₂, practical storage and recovery of H₂ has been a challenge in utilizing H₂ as an alternative fuel. An auspicious alternative to conventional approach to hydrogen storage for fuel-cell vehicles is to use organic compounds that have a high capacity to bind hydrogen covalently. Storage and release of the hydrogen is achieved by hydrogenation and dehydrogenation of the organic compounds, and these reactions are done in the presence of a catalyst. For transportation applications, the H₂ storage (hydrogenation) would be done off-board the vehicle. A system based on the catalytic hydrogenation/dehydrogenation reactions of N-substituted aromatics are the most promising as the new class of the liquid organic hydrogen carriers (LOHC). Enthalpies of formation of the different LOHC as well as their fully hydrogenated derivatives were measured by using combustion calorimetry. Vaporization enthalpies for these compounds were derived from vapour pressure temperature dependence measured by transpiration. Enthalpies of formation of the gaseous LOHC were derived and validated with the high-level quantum chemical calculation. Vapor pressures of the liquid LOHC at practically relevant temperature 400 K were assessed from the new experimental data. It has turned out that these vapor pressures were low enough to fulfill the basic requirement for an LOHC. A challenging part of the project has been thermodynamic analysis and selection of liquid organic heteroaromatics for hydrogen storage as an auspicious alternative to conventional technologies

This work was supported by the by the DFG in frame of the priority program SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature" (grant VE 265-14/2). This study was also supported by the Government of Russian Federation (decree №220 of 9 April 2009), agreement №14.Z50.31.0038.

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСОВ ПАРАМАГНИТНЫХ ЛАНТАНИДОВ В РАСТВОРАХ

^{1,2}Горбунова Ю.Г.

¹ИОНХ РАН, Москва, Россия

²ИФХЭ РАН, Москва, Россия

E-mail: yulia@igic.ras.ru

Координационные соединения лантанидов привлекают все большее внимание исследователей благодаря уникальным физико-химическим, в том числе оптическим и магнитным свойствам. При этом тонкая настройка свойств функциональных материалов на их основе возможна за счет управления структурой комплексов. В докладе на примере серий соединений парамагнитных лантанидов с тетрапиррольными лигандами будет обсуждаться подход применения спектроскопии ЯМР для решения сложной задачи идентификации парамагнитных комплексов лантанидов, а также установления корреляции между строением координационной сферы ионов лантанидов и магнитными характеристиками комплексов.

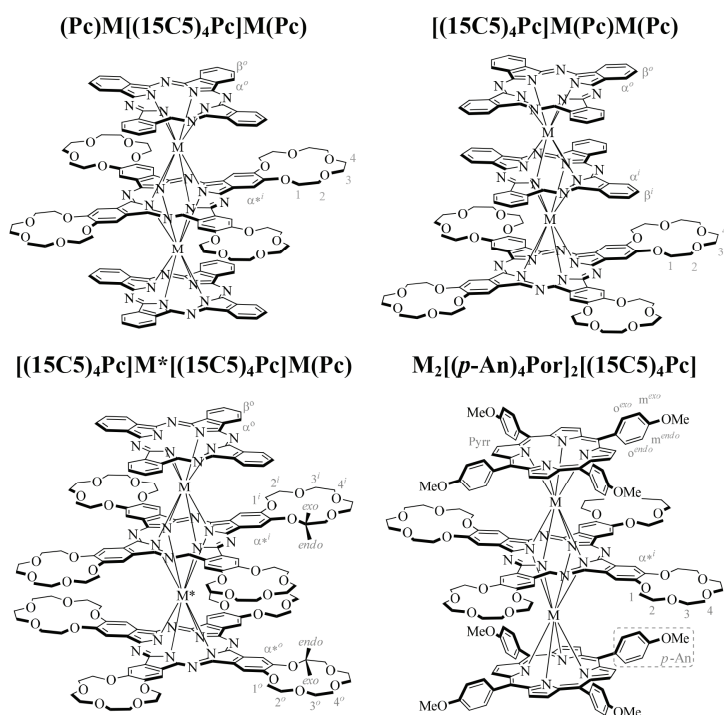


Рис. 1. Строение целевых соединений

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-63-46026)

- [1] Горбунова Ю.Г., Мартынов А.Г., Бирин К.П., Цивадзе А.Ю. //ЖНХ. **2021**. № 1.
 [2] Martynov A.G., Polovkova M.A., Berezhnoy G.S. et al. // Inorg. Chem. **2020**. V. 59. № 13. P. 9424.
 [3] Holmberg R.J., Polovkova M.A., Martynov A.G. et al. // Dalton Trans. **2016**. V. 45. № 22. P. 9320.
 [4] Polovkova M.A., Martynov A.G., Birin K.P. et al. // Inorg. Chem. **2016**. V. 55. № 18. P. 9258.

Будет продемонстрировано как анализ лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) и скоростей лантанид-индуцированной релаксации (ЛИР) в сериях изоструктурных соединений способствует выявлению спектрально-структурных корреляций, которые с привлечением рентгено-структурных и расчетных данных позволяют не только устанавливать структуру соединения в растворе, но и проводить первичную оценку возможности использования комплексов в качестве мономолекулярных магнитов [1-4].

ЯМР В ИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ МОЛИБДАТОВ (ВОЛЬФРАМАТОВ) НАТРИЯ

¹Бузлуков А.Л., ²Денисова Т.А., ²Медведева Н.И., ²Бакланова Я.В.,
³Солодовников С.Ф., ^{4,5}Савина А.А., ⁴Хайкина Е.Г.

¹ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

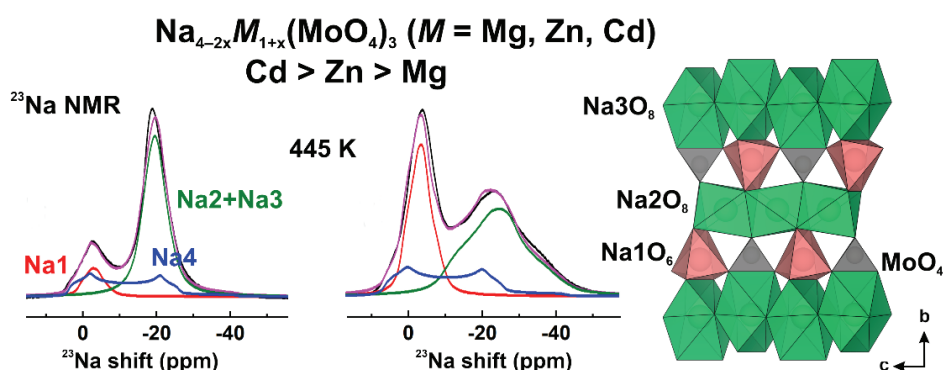
⁴БИП СО РАН, Улан-Удэ, Россия

⁵Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

e-mail: secretary@ihim.uran.ru

Целенаправленный поиск новых материалов для натрий-ионных батарей предполагает не только использование различных приемов синтеза материалов и установление эмпирических зависимостей между составом, структурой и макроскопическими свойствами, но и выявление микроскопических механизмов диффузии ионов натрия на основе спектроскопических методов, в частности, ЯМР и квантово-химического моделирования путей переноса ионов в твердом теле. Настоящая работа посвящена комплексному теоретическому и экспериментальному исследованию ионной диффузии в сложных натрийсодержащих молибдатах с различными типами кристаллической структуры состава: $\text{Na}_9R(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Al}, \text{Sc}$), $\text{Na}_5R(\text{MoO}_4)_4$ ($R = \text{Sc}, \text{In}$) и $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$).

На основе теоретических расчетов параметров градиента электрического поля вблизи магнитных ядер и результатов ЯМР эксперимента, проведенного в широком диапазоне температур (от 300 до 900 К), магнитных полей и при различных методиках регистрации спектров ЯМР, проведен анализ сигналов ЯМР ^{23}Na с отнесением компонент спектра к определенным структурным позициям, оценены энергии активации и частоты локальных и трансляционных перескоков ионов натрия по структурным элементам решетки. Из совокупности результатов теоретических расчетов и ЯМР спектроскопии, в сопоставлении с данными по проводимости определены пути и параметры диффузии ионов натрия в структурах исследованных составов. На рисунке в качестве примера для составов $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ приведены фрагмент структуры типа аллюодита и спектры ЯМР ^{23}Na (MAS), анализ которых в сочетании с *ab initio* расчетами позволил установить 2D-механизм диффузии ионов натрия: по каналам $\text{Na}2(\text{Na}3) \leftrightarrow \text{Na}2(\text{Na}3)$ вдоль оси *c* и в плоскости *bc* по позициям $\text{Na}3 \leftrightarrow \text{Na}1 \leftrightarrow \text{Na}$.



Исследования соединений $\text{Na}_9R(\text{MoO}_4)_6$ выполнены при поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00164, 17-03-00333), соединений – $\text{Na}_5R(\text{MoO}_4)_4$ ($R = \text{Sc}, \text{In}$) и $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}$) – РФФИ (проект № 18-12-00395).

ОПТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ С НАНОМЕТРОВЫМ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

^{1,2}Милёхин А.Г., ¹Дуда Т.А., ^{1,2}Родякина Е.Е., ¹Аникин К.В., ³Milekhin I.A.,
³Rahaman M., ³Zahn D.R.T., ^{1,2}Латышев А.В.

¹ИФП СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Semiconductor Physics, Chemnitz University of Technology, Chemnitz, Germany
e-mail: milekhin@isp.nsc.ru

В работе представлены результаты по изучению гигантского комбинационного рассеяния света полупроводниковыми наноструктурами с нанометровым пространственным разрешением (нано-ГКРС). Этот метод основан на усилении фононного отклика нанообъектов (молекул, нанокристаллов (НК), тонких пленок), расположенных в поле локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) металлизированного кантилевера атомно-силового микроскопа (Рис.1). Благодаря оптимизации морфологии металлических наноструктур обеспечивается совпадение энергии ЛППР с энергией лазерного возбуждения. Резонанс с энергией межзонных переходов в НК условия обеспечивают значительное увеличение локальных электрических полей и, как следствие, резкое усиление сигнала КРС на частотах оптических фононов НК. Это позволяет детектировать монослойные покрытия и отдельные НК [1,2], изучать их кристаллическую структуру, фазовый и элементный состав, внутренние механические напряжения.

Сообщается об обнаружении резонансного нано-ГКРС оптическими фононами монослоев MoS₂ и нанокристаллов на основе CdSe различной морфологии, расположенных на поверхности массивов золотых нанокластеров. Моно- и субмонослойные покрытия коллоидных сферических НК CdSe и нанопластинок CdSe/CdS типа ядро/оболочка были нанесены на поверхность плазмонных структур методом Ленгмюра-Блоджетт, а монослои MoS₂ - методом стемпинга. Массивы золотых нанокластеров диаметром 50-200 нм были сформированы с помощью нанолитографии на поверхности Si и Si/SiO₂ (Рис.1).

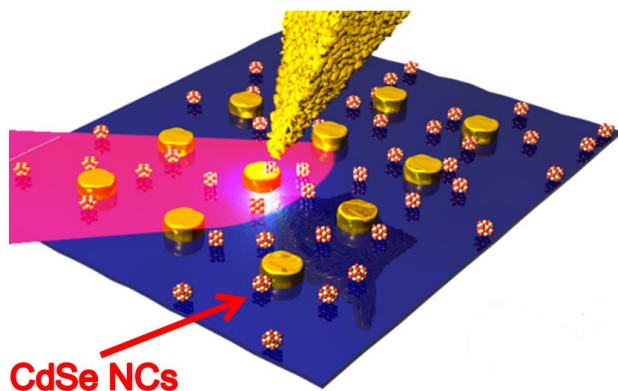


Рис. 1. Схема эксперимента нано-ГКРС нанокристаллов

Показано, что усиление имеет электромагнитный характер, а коэффициент усиления сигнала нано-КРС модами оптических фононов достигает величины 10^8 . Продемонстрирована возможность идентификации составляющих компонент системы из монослоя MoS₂ и НК CdSe с пространственным разрешением, существенно превышающим дифракционный предел.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 19-52-12041, 18-02-00615).

[1] Milekhin A.G., Rahaman M., Rodyakina E.E. et al. //Nanoscale. 2018. Т. 10, С. 2755 - 2763.

[2] Dzhagan V.M., Azhniuk Yu.M., Milekhin A.G. et al. //J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. Т.51, С. 503001.

**КОМПЛЕКС ПРАЗЕОДИМА С ЛИПИДОМ КАК ЯМР-СЕНСОР
ТЕМПЕРАТУРЫ И ЗОНД ЛИПОСОМНЫХ СОСТОЯНИЙ:
НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ПАРАМАГНИТНЫХ ЛАНТАНИД-ИНДУЦИРОВАННЫХ СДВИГОВ**

¹Селютина О.Ю., ¹Кононова П.А., ²Бабайлов С.П.

¹ИХКиГ СО РАН, ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

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

e-mail: olga.gluschenko@gmail.com

Методы ЯМР ранее использовались для определения физических и химических свойств парамагнитных соединений Ln в «чистых» гомогенных водных и органических растворах. Обычно при исследовании кинетически устойчивых комплексов лантаноидов в гомогенных растворах температурная зависимость парамагнитных лантанид-индуцированных сдвигов (ЛИС) линейна от обратной температуры ($1/T$). В настоящем исследовании были изучены температурные зависимости ЛИС, индуцированных празеодимом в липосомах, состоящих из POPC, DPPC и смеси DOPC + DPPC. На первом этапе цель исследования состояла в том, чтобы показать пределы, в которых Pt^{3+} может использоваться в качестве ЯМР-зонда с линейным откликом. Методом ЯМР установлено, что зависимость $\Delta\delta_{\text{ЛИС}}$ от $1/T$ условно можно разделить на два участка, линейно зависящих от $1/T$. При этом между ними имеется узкий отрезок, на котором происходит нелинейный переход от одной прямой к другой. На наш взгляд, в интервале температур от 275 до 303 К сложная система находится в одном состоянии, когда структура комплекса одного типа, а в интервале от 309 до 344 К исследуемая сложная система находится в другом относительно стабильном состоянии (когда доминирует структура комплекса другого типа). В узком интервале температур происходит резкий переход из первого состояния во второе. Однако, в будущем найденные нелинейные изменения ЛИС в области перегиба могут быть полезны для практического использования (для получения очень чувствительного температурного отклика). Следует также отметить, что, исходя из указанных особенностей, комплексы Ln проявляют сенсорные свойства при определении локальной температуры не только в жидких органических и водных средах (изученных ранее), но и в липосомах (исследованных в настоящей работе). Анализ парамагнитных свойств, таких как температурная чувствительность ЛИС, указывает на перспективу использования кинетически нестабильных комплексов лантаноидов в качестве настраиваемых термочувствительных зондов для определения локальной температуры и перспективной диагностики заболеваний с использованием технологий МРТ.

Работа поддержана Российским научным фондом (исследовательский проект № 20-63-46026).

МОНОКРИСТАЛЛЫ Li_2MoO_4 КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КРИОГЕННЫХ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ БОЛОМЕТРОВ

Григорьева В.Д., Шлегель В.Н.
ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия
e-mail: grigoryeva@niic.nsc.ru

Низкоградиентная модификация метода Чохральского (LTG Cz) была разработана и развивается в ИИХ СО РАН. Метод LTG Cz позволяет получать крупные оксидные кристаллы высокого оптического качества по всему объему. Это возможно за счет поддержания радиальных и вертикальных температурных градиентов менее 1 С/см, благодаря чему подавляются процессы разложения и улетучивания компонентов расплава, что предотвращает образование локальных нарушений стехиометрии в расплаве и потерю дорогостоящих исходных материалов, что особенно важно при работе с дорогостоящими изотопными материалами; а также значительно снижается количество термоупругих напряжений в кристаллах.^{1,2}

Молибдаты легких щелочных металлов - перспективные болометрические материалы для физики редких явлений, особенно для нейтринных исследований. Болометрические требования в таких экспериментах включают высокое содержание молибдена, высокое энергетическое разрешение, сверхнизкий радиационный фон, большой размер монокристаллов и адекватную стоимость.

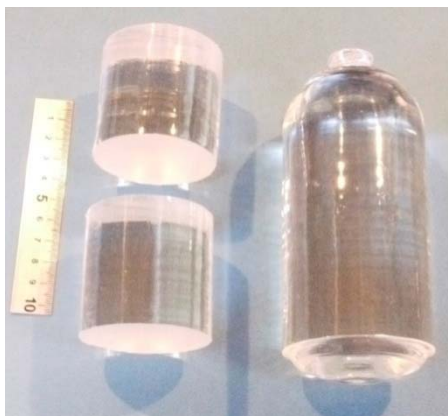


Рис. 1. Кристаллы Li_2MoO_4 высокого оптического качества, выращенные методом LTG Cz, и два болометрических элемента из такого кристалла

В ИИХ СО РАН получены крупные ($120 \times 60 \text{ мм}^3$) сцинтилляционные кристаллы Li_2MoO_4 , в том числе изотопно-обогащенные $\text{Li}_2^{100}\text{MoO}_4$ и обедненные $\text{Li}_2^{100\text{depl}}\text{MoO}_4$, болометрические элементы из которых уже используются в крупномасштабных экспериментах по поиску и регистрации безнейтринного двойного бета-распада. Были исследованы механизмы роста Li_2MoO_4 , определены оптимальные условия роста и разработан подход для получения крупных монокристаллов без ухудшения качества. Мы разработали метод дополнительной очистки выращенных кристаллов путем перекристаллизации, который снизил радиоактивный фон ^{226}Ra и ^{228}Th до уровня ниже 0,006 мБк/кг, что делает Li_2MoO_4 одним из самых чистых кристаллических сцинтилляторов в мире.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-12-00003).

[1] Borovlev Yu.A., Ivannikova N.V., Shlegel V.N. et al. //J. Cryst. Growth. 2001. 229, 305–311.

[2] Shlegel V.N., Borovlev Yu.A., Grigorieva V.D. et al. //JINST. 2017. 12, C08011.

**ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ КАЛОРИМЕТР
С ОДНОЙ АДИАБАТИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ:
ОБЩЕЕ СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОЛИЧЕСТВОМ ТЕПЛОТЫ
И ПОДЪЕМОМ ТЕМПЕРАТУРЫ**

Мацкевич Н.И.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Известно, что твердотельные калориметры широко применяются для измерения количества теплоты, как при высоких, так и при низких температурах. Использование такого типа калориметров позволяет определить широкий спектр энергетических характеристик, таких как, теплоемкость, энтальпии образования, коэффициенты термодиффузии и др. Преимущество таких калориметров заключается в том, что в них не используются жидкости. Это делает возможным использование большого количества различных материалов, из которых изготавливаются твердотельные калориметры (от металлов до оксидных монокристаллов), что влечет за собой изменение операционных характеристик калориметров в широком интервале температур.

Настоящая работа посвящена рассмотрению общей модели твердотельного калориметра (тело произвольной, но не сложной формы) с одной автоматически регулируемой адиабатической оболочкой. Данная модель хорошо описывает как сцинтилляционные болометры, которые применяются для поиска двойного безнейтринного бета распада, так и классические твердотельные калориметры, работающие при комнатных, низких и высоких температурах. Проблема состояла в том, чтобы понять, существует ли общее соотношение между количеством теплоты и исправленным подъемом температуры, когда калориметр имеет существенные градиенты температур.

Для модели допускалось, что источник выделения теплоты расположен в точке P_q , а термоприемник расположен в точке P_t . Теплофизические характеристики системы являлись постоянными. Был рассмотрен случай пропорционально-интегрального регулирования адиабатической оболочки.

На основе общего решения уравнения теплопроводности, для сформулированной выше модели твердотельного калориметра, было получено линейное соотношение между исправленным подъемом температуры ($\Delta_{\text{об}}T(P_t)$), измеренным в точке P_t , и количеством теплоты, выделенным в точке P_q ($Q(P_q)$). Решение было получено с использованием аппарата функции Грина и метода преобразования Лапласа.

Было показано, что тепловой эквивалент калориметра не зависит от формы температурной кривой в главном периоде, но зависит от: (i) взаиморасположения источника выделения теплоты и термоприемника; (ii) условий теплообмена и параметров автоматического регулирования.

Полученное соотношение очень важно с практической точки зрения, чтобы увеличить точность калориметра и уменьшить систематические погрешности. Для того, чтобы увеличить точность калориметрических экспериментов и уменьшить систематические погрешности калориметра, необходимо проводить основной и калибровочный опыты таким образом, чтобы термометр и источник выделения теплоты в основном опыте находился в том же месте, как и в калибровочном опыте. В добавление, основной и калибровочный опыт должны выполняться при тех же самых параметрах автоматического регулирования системы и при тех же самых теплофизических характеристиках.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00095).

ДИЗАЙН ПЕРСПЕКТИВНЫХ СИММЕТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ТОТЭ ЗА СЧЕТ СТРАТЕГИИ ДВОЙНОГО ДОПИРОВАНИЯ NdFeO₃

Медведев Д.А., Тарутина Л.Р., Лягаева Ю.Г., Вдовин Г.К.
ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: dmitrymedv@mail.ru

Разработка высокоэффективных электродов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) или электролизеров (ТОЭ) является актуальным направлением высокотемпературной электрохимии, связанным со снижением рабочих температур этих устройств до 500–700°C. Это благоприятно с точки зрения увеличения срока службы ТОТЭ и ТОЭ, поскольку при пониженных температурах замедляются процессы спекания пористых электродов и межфазного взаимодействия. С целью упрощения технологических режимов получения многослойных ТОТЭ/ТОЭ и уменьшения числа применяемых материалов актуально использовать такие электродные системы, которые показывают приемлемые функциональные свойства как в окислительных, так и в восстановительных атмосферах. На их основе разрабатываются твердооксидные устройства симметричного (квази-симметричного) дизайна.

В рамках настоящей работы проведен синтез фаз Nd_{1-x}Ba_xFe_{0.9-y}M_{0.1}O_{3-δ}, а также изучено влияние различной модификации базовой структуры – концентрации бария (x = 0.4 или 0.6) и типа допанта (M = Cu или Ni) – на фазовый состав, кислородную нестехиометрию, термические и электрические характеристики. На основе полученных данных был выбран наиболее оптимальный состав электрода, аттестация которого методом электрохимического импеданса была проведена на симметричных ячейках с протонпроводящим электролитом BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} во влажных воздухе и водороде. Показано, что для электрода состава Nd_{0.6}Ba_{0.4}Fe_{0.9}Cu_{0.1}O_{3-δ} (NBFC) поляризационное сопротивление при 600°C составило 1.1 и 15.1 Ом см² для окислительной и восстановительной атмосфер соответственно (см. рис. 1). Это является одним из первых свидетельств применения ферритов в симметричных ячейках с протонпроводящими электролитами.

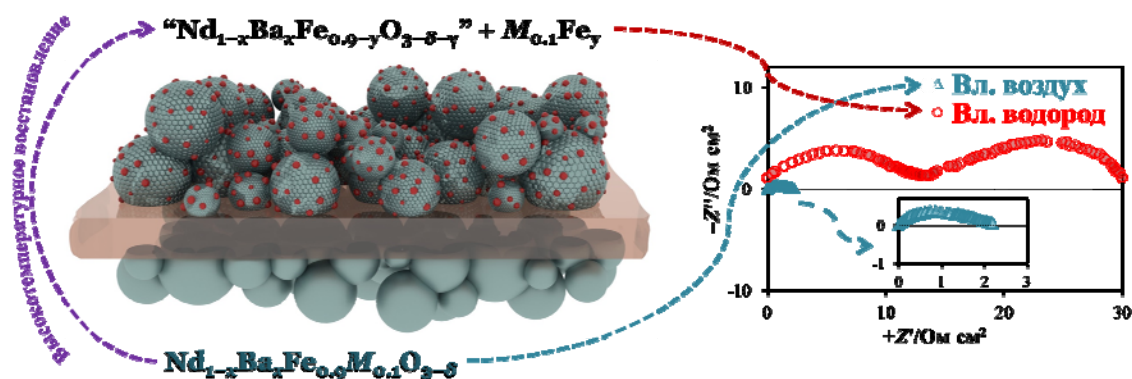


Рис. 1. Схема восстановления NBFC и его электрохимическая активность при 600°C

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ (стипендия № СП-161.2018.1).

РОССИЙСКО-КИТАЙСКИЙ СЕМИНАР
«Advance Materials and Structures»

**MOLECULAR STRUCTURE AND ACTIVATION ENERGY OF THE PROCESSES
OF CONFORMATIONAL DYNAMICS IN THE SERIES OF COMPLEXES
DEPENDING ON THE LANTHANIDE CATION ACCORDING TO NMR**

¹Babailov S.P., ¹Zapolotskiy E.N., ²Qu Ya., ¹Stabnikov P.A.

¹*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Novosibirsk, Russia*

²*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang Sichuan, China*

e-mail: babajlov@niic.nsc.ru

By analyzing the band-shape of the NMR signals (taking into account the temperature change of the lanthanide-induced shift {LIS}) for a number of Na₂[Ln(DTPA)(H₂O)] complexes (where Ln = Pr, Eu, Er, Dy, Yb, and Lu) it was found that the free energy of activation of intramolecular dynamics $\Delta G^\ddagger(298)$ monotonously decreases with decreasing radius of the lanthanide cation (from 56.5 to 45 kJ/mol). This monotonic decrease in the $\Delta G^\ddagger(298)$ of conformational racemization in the Ln series is due to the effect of lanthanide contraction and is consistent with previously obtained results of studies in other complexes {interconversion of conformers in [Ln(DOTA)(H₂O)]⁻ complexes, intermolecular dynamics in [Ln(EDTA)(H₂O)]⁻ for the yttrium subgroup of lanthanide ions, the conformational inversion of 18-crown-6 in the complexes [Ln(18-crown-6)(NO₃)₃] for the cerium subgroup}, where a similar change in the activation energy was also observed.

A new approach has been proposed and tested for analyzing the spatial structure of lanthanide complexes in solutions, which is based on separating the Curie-spin (CS) contribution to the paramagnetic relaxation rate enhancements (PRRE) in the transverse relaxation in the NMR spectra. This approach was tested on the example of [Ho(DOTA)(H₂O)]⁻ (**I**) by comparing the results obtained from the quantitative analysis of LISs, dipole-dipole, and CS contributions to the PRRE. A significant dependence of the CS contribution to the CEMP from temperature and magnetic field strength was found, which can be used for the practical use of Ln complexes as relaxation sensors for NMR / MRI for determining temperature in liquid media and in the body of humans or animals (for the diagnosis of oncology). This is the first example of a detailed study of the temperature dependence of paramagnetic relaxation with the aim of separating the CS contribution from other contributions to the PRRE in lanthanide complexes in strong magnetic fields (up to 18.79 T).

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 20-63-46026)

COAXIAL CNT@Si@SiC MATERIAL WITH HIGH RATE STABILITY AS ANODE OF LITHIUM ION BATTERIES

Baigang An, Xin Gu, Fang Di

School of Chemical Engineering, University of Science & Technology Liaoning
185 Qianshanzhong Road, Anshan 114051, China
e-mail: bgan@ustl.edu.cn

Although silicon has a theoretical capacity of 4200 mAh g^{-1} as anode of lithium ion batteries (LIBs), its serious volume changes of about 300 % during charge-discharge limits the efficient utilization of high capacity of lithium storage. Alleviating the volumetric effects of silicon anode becomes an important problem need to solve for the practical application of silicon based anode. Silicon based materials owing a high capacity with good stability of charge-discharge have been developed from the aspects of alleviating volumetric effect and enhancing conductivity by using the nanosized silicon particles, nanowires of silicon, porous silicon, and composites of silicon and carbon materials with a core-shells structure [1,2]. However, the silicon based anode having a satisfying stability at high rate charge-discharge condition is still a challenging work.

Herein, the silicon based materials of CNT@Si@SiC with a coaxial structure of an inner CNT, an outer SiC layer and the middle Si component between CNT and SiC have been successfully synthesized. As anode of LIBs, the inner hollow CNT with an excellent flexibility and good conductivity can efficiently buffer the volumetric stress and enhance electrons transfer, the outer SiC with a big strength and stiffness can limit the volumetric expansion of silicon toward the inner CNT. Therefore, CNT@Si@SiC anode exhibits an excellent stability of high rate charge-discharge that the capacity retention is 87% after 1000 cycles of charge-discharge at 8.0 A g^{-1} .

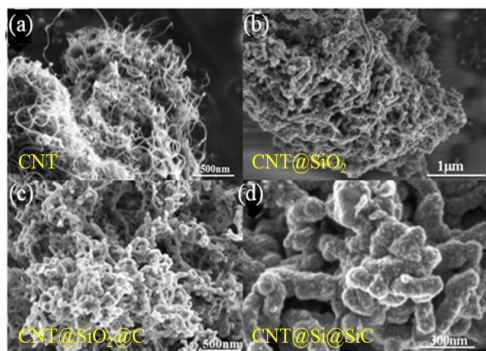


Fig. 1. SEM image of samples

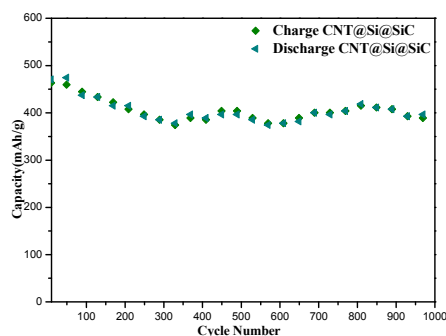


Fig. 2. Charge-discharge curves of CNT@Si@SiC at 8.0 A.g^{-1}

[1] B. Liang, Y. Liu Y.Xu, J. Power. Sourc2014, 267, 469-490.

[2] A.F.Gonzalez,N. H. Yang, R. S.Liu, J. Phys. Chem. C 2017, 121, 27775–27787

**CHALLENGES OF MATERIALS SELECTION FOR ADVANCED
ULSI INTERCONNECTS**

^{1,2}Baklanov M. R., ¹Zhang Jing, ²Vorotilov K. A.

¹North China University of Technology, Beijing, 100144, China

²MIREA – Russian Technological University, Moscow 119454, Russia

e-mail: m.baklanov@ncut.edu.cn

The modern ULSI (Ultra large-scale integration) circuit is located on a small plate of about 1 cm² (“chip”) of semiconductor material and incorporates up to several billions transistors and other electronic components. All ULSI components must be electrically interconnected to provide the proper functionality. The width of the conducting lines (wires) is becoming smaller and smaller as the technology advances; it dropped below 100 nm in 2008, and now is of the order of tens of nm. As a result, the total resistance (R) of the interconnect wires together with capacitance (C) between the wires are becoming a significant factor increasing RC delay of ULSI circuits. The need to decrease the RC delay, dynamic power consumption, and cross-talk noise is the main driving force behind the introduction of new materials to interconnects. Using an interconnect material with low resistivity such as Cu decreases RC delay and increases the IC speed. The transition from Al to Cu was one of the most significant changes in semiconductor manufacturing. The damascene process was emerged as the industry standard. The porous dielectrics with low dielectric constant (low-k) is deposited and patterned before the metal deposition. Then the patterned dielectric is filled by superfilling techniques, in which higher deposition rates must be achieved at the bottom, resulting in void-free and seamless filling of trenches and vias with high aspect ratios.

However, the road toward of integration of new materials that started at end on 1990th was really bumpy. The issue of (porous) low k materials is that they are generally soft, mechanically weak, and do not adhere well to silicon or metal wires. Furthermore, porous low-k materials do not withstand conventional interconnect processing (e.g. they degrade during the plasma and chemical processing; they crack or delaminate). Cu has high diffusivity into Silica and organosilicate glasses selected as low-k candidates. Therefore, Cu should be isolated from low-k material by conductive and dielectric barriers. These barriers have higher resistivity than Cu (metal barriers) or much higher k-value (dielectric barrier) than the isolating low-k. Therefore, they need to be as thin as possible to realize advantages of Cu and low-k, and presently their thickness is approaching to the physical limit. In addition, Cu undergo to electromigration that limits the lifetime of ULSI circuits.

These challenges requested search of new interconnect materials that can allow one to avoid the observed phenomena. New metals like Co, Ru have been introduced because of higher resistance to electromigration and, probably, they have less strict requirements to the diffusion barriers. New low-k materials with carbon bridge between Si atoms in Silica like structure have been developed and introduced. They have improved mechanical properties because of higher bending rigidity of Si–C–Si bonds than that of Si–O–Si. New integration approaches using temporary pore stuffing by polymers and cryogenic etching allowed one to reduce plasma related degradation of low-k materials during the integration. New materials for pore sealing (like self-assembling monolayers) have been introduced and allowed one to reduce the thickness of diffusion barriers. To overcome limitations of optical lithography, extreme UV lithography and selective deposition are under exploration.

All these challenges, new materials and their problems and advantages, new integration approaches will be discussed during the presentation.

The work was supported by RFBR grant 18-29-27022 and NNSF grant No. 61874002.

**HYBRID MATERIALS ON THE BASIS OF CARBON NANOTUBES
WITH PHTHALOCYANINES AND OTHER POLYAROMATIC MOLECULES
AS ACTIVE LAYERS OF CHEMICAL SENSOR**

Basova T.V.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: basova@niic.nsc.ru

Carbon nanomaterials, viz. carbon nanotubes (CNT), graphene and reduced graphene oxide, are widely used as promising materials both for chemiresistive sensors toward gases and vapors (e.g. NH₃, NO₂, H₂, CO, H₂S etc.) and for electrochemical sensors [1]. However, the selectivity of chemical sensors based on carbon nanomaterials usually is not good enough. One of the ways to improve their sensitivity and selectivity is covalent or non-covalent functionalization of their surface with metal phthalocyanines (MPc) and other organic molecules in order to define the chemically active sites. Variation of functional groups in the organic molecules allows to attach them to CNT surface both covalently and non-covalently as well as to use them as linking molecules to obtain 3D cross-linked carbon nanotube structures.

In this contribution, the brief overview of the results of our researches of CNT-based hybrid materials with metal phthalocyanines and other polyaromatic molecules (pyrene, coumarine, BODIPY derivatives) as active layers of chemiresistive and amperometric sensors is given [2-5]. The influence of phthalocyanines containing different central metals, symmetric or asymmetric substitution, and type of substitutes on the structural and sensor properties of SWCNT/MPc hybrids has been studied. It has been shown that the interaction of asymmetric MPcs containing one pyrene substituent with SWCNTs is more favorable than in the case of symmetric without pyrene counterpart that provided a higher sensor response toward low concentration of ammonia (10-50 ppm). The effect of covalent and non-covalent linking of the phthalocyanines to SWCNT on the electrical sensor response has also been verified.

Apart from this, the hybrid materials were used for modification of glassy carbon electrodes of amperometric sensors for the detection of eserine and glucose in water solutions and real biological samples. It has been shown that the electrode modified with 3D SWCNT-BODIPY hybrid was highly selective and sensitive to eserine with the limit of detection (LOD) of 160 nM [4], while the electrode modified with the hybrid of iron phthalocyanine with graphene nanoplatelets was used for the selective detection of glucose with LOD of 604 μM [5].

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-3320128).

- [1] Han T., Nag A., Mukhopadhyay S.C., and Xu Y.Z. *Sens. Actuators A*. 2019. V. 291. P. 107-143.
- [2] Polyakov M.S., Basova T.V., Göksel M., Şenocak A., Demirbaş E., Durmuş M., Kadem B., and Hassan A. *Synth. Met.* 2017. V. 227. P. 78–86.
- [3] Şenocak A., Göl C., Basova T.V., Demirbaş E., Durmuş M., Al-Sagur H., Kadem B., and Hassan A. *Sens. Actuators B* 2018. V. 256. P. 853–860.
- [4] Şenocak A., Köksoy B., Akyüz D., Koca A., Klyamer D., Basova T., Demirbaş E., and Durmuş M. *Biosens. Bioelectron.* 2019. V. 128. P. 144–150.
- [5] Al-Sagur H., Komathi S., Kaya E.N., Durmuş M., Basova T.V., Hassan A. *Biosens. Bioelectron.* 2019. V. 139. P. 111323.

ADVANCED Si BASED Ge QUANTUM DOT NANOSTRUCTURES COUPLED WITH THE PLASMONIC AND HYBRID METAL-DIELECTRIC METASURFACES FOR NANOPHOTONICS

^{1,2}Dvurechenskii A.V., ¹Yakimov A.I., ¹Zinovieva A.F., ¹Zinovyev V.A.,
^{1,2}Bloshkin A.A., ^{1,2}Nenashev A.V., ¹Kirienko V.V.

¹Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

e-mail: dvurech@isp.nsc.ru

Light sources and sensors based on group-IV elements would be compatible with standard Si integration technology, but suffer from the poor optoelectronic properties of bulk Si and Ge. In this report, we will focus on self-assembled, group-IV, Ge/Si quantum dots (QDs) heterostructures [1]. We have developed approaches to obtain high-performance of near and middle infrared photodetectors and luminescent structure based on Ge/Si QDs silicon nanoheterostructures coupled with the plasmonic and hybrid structures as metasurfaces. The composite metasurface consisted of a two-dimensional regular array of silicon pillars and subwavelength holes array in a periodically perforated gold film on top of the detector active region displays about 15 times peak responsivity enhancement at a wavelength of 4.4 μm relative to the bare detector [2]. The planar Ge/Si QDs photodetector coupled with plasmonic structure consisted of a two-dimensional regular array of Al nanodisks is able to increase the photodetectors efficiency by about 40 times at $\lambda=1,2 \mu\text{m}$ and by 15 times at $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ with an appropriate choice of the array periodicity and the size of the Al nanodisks.

The plasmonic hybrid structures containing Ag nanoparticles over GeSi QDs layers allow one to obtain a fourfold enhancement of the photoluminescence of GeSi QDs structures. The effect is attributed to the increase of the recombination rate due to the electromagnetic field amplification in the vicinity of Ag nanoislands.

The photoluminescence of the combined Ge/Si QDs heterostructures consisted of a combination of large (200–250 nm) GeSi nanodisks and layered stacks of compact groups of smaller (30 nm) quantum dots grown by site controlled nucleation in the strain fields of nanodisks shows the multiple increase in the photoluminescence intensity [3]. The main channels of radiative recombination in these structures correspond to spatially direct optical transitions.

The work was funded by Russian Scientific Foundation (grant 19-12-00070).

[1] Dvurechenskii A.V., Yakimov A.I. Silicon-Based Nanoheterostructures with Quantum Dots. In:// Advances in Semiconductor Nanostructures: Growth, Characterization, Properties and Applications, Ed. by A.V. Latyshev, A.V. Dvurechenskii, A.L. Aseev. Elsevier, Amsterdam, Boston, Heidelberg, London NewYork, 2017, P. 59 – 99.

[2] A. Yakimov, V. Kirienko, A. Bloshkin, A. Dvurechenskii, and D. Utkin. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020) v. 53, p. 335105.

[3] Zinovieva A. F., Zinovyev V. A., Nenashev A. V.; Teys S. A., Dvurechenskii A. V., Borodavchenko O. M., Zhivulko A. V., Mudryi A.V. // Scientific Reports, 2020, v. 10, article number: 9308.

FIRST EXAMPLE OF PRESERVED PLASTICITY OF MOLECULAR CRYSTAL AT CRYOGENIC TEMPERATURES

¹Nguyen T.T., ^{1,2}Arkhipov S.G., ^{1,2}Losev E.A., ^{1,2}Rychkov D.A.

¹NSU, 2 Pirogova st., Novosibirsk, 630090, Russia

²ISSCM SB RAS, 18 Kutateladze st., Novosibirsk, 630090, Russia

e-mail: rychkov.dennis@gmail.com

The ability to significant plastic deformation is a rare property of molecular crystals. It is more expected for metals, various polymers or composite materials. Nevertheless, only several dozens of organic and organometallic single crystals are known to bend significantly nowadays. These examples have been investigated using mainly diffraction methods, usually in combination with spectroscopy or thermal analysis. A simple model of such anomalous plasticity in molecular crystals was recently proposed by Reddy et al. [1] and developed in many subsequent papers. Our recent study of L-leucinium hydrogen maleate (LLHM) showed that crystals of this compound retain their plasticity not only at ambient temperatures, but also at low temperatures [2]. The LLHM crystal was bent by almost 180 degrees directly in liquid nitrogen (Fig. 1). This is the first example of such behavior of a molecular crystal.

Analysis of the changes in the crystal structure upon cooling to 100 K helps explaining this high plasticity. The layers in the structure retain the ability to slide relative to each other in the b direction even at cryogenic temperatures, since there is enough free space between the layers near the aliphatic side chains of L-leucine cations.

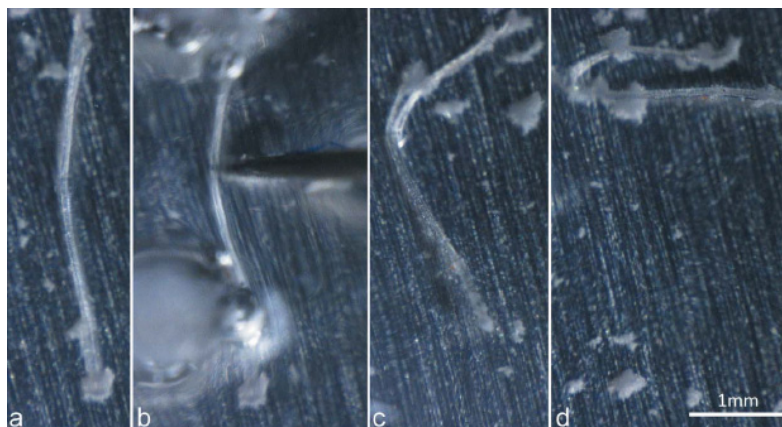


Fig. 1. Bending of LLHM crystal in liquid nitrogen:

- (a) crystal before manipulation,
- (b) bending process,
- (c) crystal after three-point bending,
- (d) second stage of crystal bending

To the best of our knowledge, this is the first documented example of an organic crystal that preserves the ability to plastic bending at cryogenic temperatures. Based on the data obtained, we believe that other crystals, which also bend easily under environmental conditions, can retain this ability at low temperatures, if phase transitions do not occur.

The work is supported by RFBR and Novosibirsk region grant (№ 18-43-543004 r_mol_a).

[1] Reddy C.M., Padmanabhan K.A., Desiraju G.R., //Cryst. Growth Des. 6 (2006) p. 2720–2731.

[2] Arkhipov S.G., Losev E.A., Nguyen T.T., et.al., // Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 75 (2019) 143–151.

STRUCTURE AND MEDICINAL CHEMISTRY OF METAL COMPLEXES

Enjun Gao

*School of Chemical Engineering, University of Science & Technology Liaoning**185 Qianshanzhong Road, Anshan 114051, China*

e-mail: enjungao@163.com

Cis-platin, cis- [Pt (NH₃)₂Cl₂], was marketed in the 1970s. As the first drug in the inorganic antitumor clinic, scientists have developed the second and third generation of inorganic advanced drugs, which depends on the structures of the metal complex. We have been engaged in research of Pt(II), Pd(II)[1] and conventional transition metals[2], including their planar quadrangular structures, hexahedral structure in this field for a long time. The paper described the IC₅₀ values of the inhibitory activities of these new compounds on tumor cells such as KB and Hela in vitro, and the strength and mechanism of the interaction between the compounds and DNA, including M-DNA bonding constants K_b^M and DNA determined by fluorescence spectroscopy. The groove-beam binding[3] and the morphological changes of the cells under microscope observation, especially the discovery of the Pd-N₇-N₉ chelate coordination mechanism between the Pd (II) complex and adenine ade, which is an important supplement for Pt -N₇ Mechanism of clinical Cisplatin, is for guiding and developing new inorganic drugs.

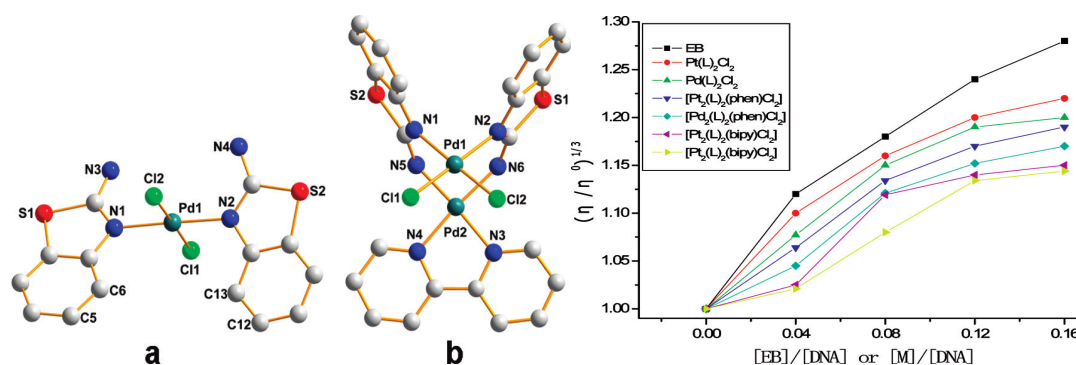


Fig. 1. The New Mono- and Dinuclear Pd(II) Complexes and their Relative viscosity of FS-DNA

[1] E.J. Gao, L. Liu, M.C. Zhu, Y. Huang, F. Guan, X.N. Gao, M. Zhang, L. Wang, W.Z. Zhang, Y.G. Sun, *Inorganic Chemistry*, **2011**, 50, 4732.

[2] E.J. Gao, Z.Z. Qi, Y. Qu, Y.Q. Ding, Y. Zhan, N. Sun, S.Z. Zhang, X. Qiu, M.C. Zhu, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2017**, 136, 235.

[3] E.J. Gao, T.D. Sun, S.H. Liu, S.A. Ma, Z. Wen, Y. Wang, M.C. Zhu, L. Wang, X.N. Gao, F. Guan, M.J. Guo, F.C. Liu, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **2010**, 45, 4531.

EXFOLIATION OF ATOMICALLY THIN NANOSHEETS: SIZE CONTROL AND QUALITY ASSESSMENT

Eswaraiah Varrla

*Department of Physics and Nanotechnology, SRM Institute of Science and Technology,
Kattankulathur, Chengalpattu, 603203, India
e-mail: eswarail@srmist.edu.in*

Atomically thin nanosheets exhibits unique combination of physical properties due to their layered structure and layer dependent properties. Nanosheets such as graphene, black phosphorus, TMDs, LDH and oxides find applications ranging from electronics to environmental remediation. Till date, from lab to fab, there are numerous numbers of 2D materials, hundreds of methods and associated applications are emerging day by day. After looking at the literature, EACH type of van der Waals based nanosheets are exploited for ALL types of applications irrespective of their performance and in other context, EACH type of nanosheets are exploited for SINGLE type of applications for effective utilization and efficiency. In this work, objective of the work is two-fold. In the first, we will discuss our latest developments in exfoliation of natural graphite flakes in the presence of novel surfactant-water dispersions. After exfoliation of graphene, MoS₂ and BN samples are centrifuged to sperate from the unexfoliated samples and characterized by absorption spectroscopy, electron microscopy, Raman spectroscopy to quantify the dimensions of exfoliated nanosheets, defects and the quality. In the second fold, I will highlight some of the most prominent production technologies for 2D materials with advantages and disadvantages for specific applications and further outlook.

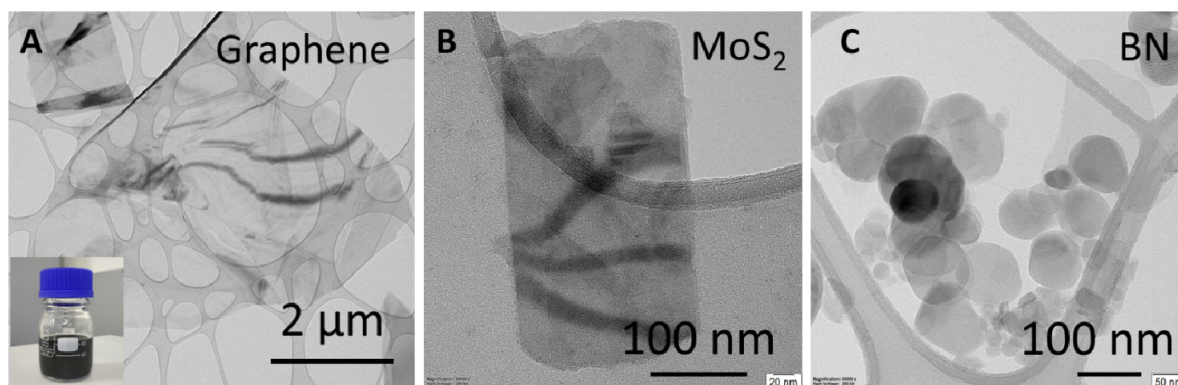


Fig. 1. Transmission electron microscopic images of liquid exfoliated Two-dimensional nanosheets

This work was supported by the SRM Institute of Science and Technology start up grant (SRMU/Research/R/AR(A)/2017/6121).

- [1] Keith R Paton, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes and etc. *Nature Materials*. 2014. V. 13, No. 6. P. 624–630.
- [2] Eswaraiah Varrla, Claudia Backes, Keith R Paton and etc. *Chemistry of Materials*. 2015. V. 27, No. 3. P. 1129–1139.
- [3] Abimannan Sethuraja Perumal, Eswaraiah Varrla and etc. 2020. (Unpublished)
- [4] Subas Kumar Muduli, Eswaraiah Varrla, Sneha Avinash Kulkarni and etc. *Journal of Power Sources*. 2017. V. 371, P. 156–161.

**MOCVD FOR ADVANCED MATERIALS.
PART V. PRACTICAL APPLICATION.
MCP ENHANCEMENT**

¹Gorshkov D.V., ²Igumenov I.K.

¹*Katod, 3, Padunskaya Str., Novosibirsk, 630047, Russia*

²*NIIC SB RAS, 3, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia*

e-mail: gorshkov_dmitry@rambler.ru

The microchannel plate (MCP) is an integral part of modern electron-optical converters (EOC) 2+ and 3 generations and photomultiplier tubes, providing the required conversion coefficient. The design and technical characteristics of the MCP significantly affect the main parameters of the image intensifier tube (signal-to-noise ratio and spatial resolution) and PMT (temporal resolution and conversion factor). The enhancement of the MCP parameters will significantly improve the performance of the discussed devices. This can be achieved through the deposition of functional layers on the MCP channel surfaces, which should provide both the necessary increase in emission and the drainage of a positive charge (resistance 80–300 MΩ). Almost the only method to form the layers with controlled characteristics along the entire length of the MCP channel is metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD). This work demonstrates the steps to realize MOCVD approach for the enhanced MCP fabrication.

The first one is to prepare a conductive layer on the surface of MCP channels and to study the characteristics of the structure modified in this way. The indium oxide (In₂O₃) was chosen as a base because it has the necessary electrophysical characteristics and the coefficient of secondary electron emission (SEEC) greater than unity. Since this SEEC is sufficient for amplifying the electron flux coming from the cathode inside the MCP channels, this layer may also carry out the emission function. The deposition of In₂O₃ layers was performed at 400-450°C using a MOCVD reactor with a pulsed dosage of the precursor vapor into the reaction zone. Indium *tris*-acetylacetonate was used as a volatile precursor. The polished MCP glass, silicon and quartz wafers were witness substrates obtained in a single experiment with the MCP structure. Using laser ellipsometry, the dependences of the layer thickness (on Si) on the number of deposition cycles and the evaporator and deposition temperature were determined. The measurements of the SEEC and the resistance (by the four-probe method) of the obtained layers were carried out. The features of the chemical composition of films formed on planar substrates were determined using Raman spectroscopy and differential dissolution. A positive effect of "flushing" the reactor after the deposition cycle with nitrogen on the purity of the resulting coating was revealed. The uniformity of the coating thickness inside the MCP channel using a scanning electron microscope was estimated. The electron-optical parameters of the modified MCP were measured including resistance, gain, purity of the field of view, saturation characteristics. The effect of thermal vacuum degassing (TVD) at 460°C on the characteristics of In₂O₃ layers on the witness substrates and MCP was also considered.

As an alternative composition with a much higher SEEC, the formation of the upper magnesium oxide (MgO) layer is the second step of the presented approach. These coatings were deposited under similar conditions from a mixed-ligand magnesium β-diketonate precursor. The investigations of the witness samples and MCPs were carried out in a similar way and the SEEC increasing was confirmed.

The selected coated MCP was tested as a part of EOC of the night-vision device. These modules was found to be suitable for the purity of the electronic image, characterized by a signal-to-noise ratio being at least 2-3% better than current counterparts are.

This work was financially supported by RFBR (project number 18-08-01105_A).

PHASE FORMATION IN $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ - SnCl_2 , CuCl_2 , ZnCl_2 SYSTEMS

^{1,2}Kokh K.A., ^{2,3}Atuchin V.V., ⁴Bahadur A.M., ^{1,2}Klimov A.S., ⁵Mukherjee S.

¹*Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia*

³*Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*

⁴*Al Farabi Kazakh National University, Alma Ata 050040, Kazakhstan*

⁵*Electrical Engineering and Centre for Advanced Electronics (CAE), Indian Institute of Technology Indore, Madhya Pradesh 453552, India*

e-mail: kokh@igm.nsc.ru

$\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) compounds of the kesterite type structure are extensively investigated as promising absorbers in thin-film photovoltaic devices due to their large absorption coefficient (10^4 cm^{-1}), appropriate bandgap (1.0-1.5 eV) and earth abundant constituent elements. In recent years, many technologies were tested for the preparation of kesterite crystals [21-28], and the crystal growth from molten halide fluxes seems to be among the most promising methods [29]. In this technique, the crystallization temperature is significantly below the decomposition of CZTSSe. The present work is aimed at the use of constituent element chlorides, CuCl_2 , ZnCl_2 and SnCl_2 , for the $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ crystal growth. With this approach, only chlorine may be a potential foreign impurity in the resulting kesterite compound, which will obviously decrease the number of factors to control the solar cell device production.

In our experiments, presynthesized CZTS was mixed with the solvents and heated to 900°C in the quartz ampoules. After slow cooling to 500°C at 1 deg/hour, the product was washed with distilled water and the dried.

In the case of CuCl_2 solvents, the formation of CuS , ZnS and $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ instead of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ phase were detected. The sample after treatment with ZnCl_2 contained CZTS, Cu_2SnS_3 and ZnS , which suggests that taken CZTS/solvent ratio is still above the CZTS peritectic decomposition temperature. Finally the absence of any foreign phases except CZTS was confirmed both by XRD and microscopic examination of polished sections in scanning electron and optical microscopes. Internal distribution of chemical components in the grains was homogeneous with the constituent element ratios $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn}) \sim 0.96$ and $\text{Zn}/\text{Sn} \sim 1.11$. It should be mentioned that the obtained cation ratio lies in the field of CZTS compositions showing the highest solar energy conversion efficiency [1].

The work was supported by RSF 19-42-02003 and DST-RSF Bilateral Project (No. DST/INT/RUS/RSF/P-20 dated May 16, 2019).

[1] Chen S., Walsh A., Gong X and Wei S.// Adv. Mater. 2013. V. 25, N11, P. 1522-1539.

**TRANSROTATIONAL CRYSTAL GROWTH IN THIN AMORPHOUS FILMS
REVEALED BY TEM – BASIS FOR LATTICE-ROTATION NANOENGINEERING**

Kolosov V.Yu.

Ural Federal University, Ins. Nat. Sci. & Math, Lenin Av. 51, Ekaterinburg, 620000, Russia
e-mail: kolosov@urfu.ru

Exotic thin crystals with unexpected **transrotational nanostructures** [1] have been discovered by transmission electron microscopy (TEM) for crystal growth in thin (10-100 nm) amorphous films of different chemical nature (oxides, chalcogenides, metals) prepared primarily by vacuum evaporation methods. We use TEM bend-contour method [2] with HREM, AFM added in due cases.

The unusual phenomenon often can be traced *in situ* in TEM column during local e-beam heating or annealing: regular internal bending (dislocation independent) of crystal lattice planes in a growing crystal. Such **transrotation** (translation of the unit cell is complicated by small **rotation** realized round an axis lying in the film plane) can result in strong regular lattice orientation gradients (up to 300 degrees/ μm) of different geometries: cylindrical, ellipsoidal, toroidal, saddle, etc., Fig.1.

The possible mechanism of the phenomenon is discussed. Initial amorphous state and surface nucleation of the crystal growth are most essential factors. The last fact accompanied by anisotropy of crystal growth rate and tendency for regular change of interatomic distances of the crystal propagating from the surface layers inside the bulk resembles specific epitaxy, “vacuum epitaxy”, Fig.1d. Transrotation phenomenon is the basis for novel lattice-rotation nanoengineering of functional, smart thin-film materials and also for strain nanoengineering. Transrotational micro crystals have been eventually recognized by different authors in some thin film materials vital in applications, e.g. phase change materials (PCM) for memory [3-4].

Transrotational microcrystals show us the unusual ways of atom packing with curved “crystal-lattice” planes in low-dimensional areas. We propose corresponding hypothetical nanocrystalline models of amorphous state: fine crystal grains with lattice curvature (like transrotation) schematically shown at Fig.1e (in yellow: 2 of various variants). Going to 3D clusters of positive/negative curvature in dynamics we propose the hypothesis of “dilaton” and “contracton” pulsating or/and circulating in amorphous/glassy solids.

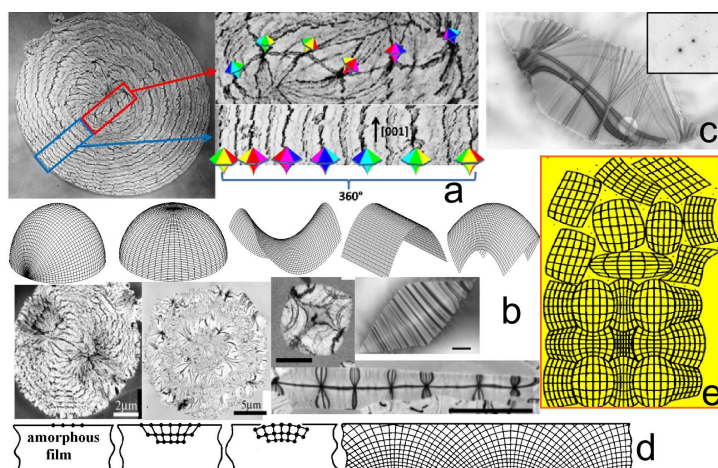


Fig. 1. TEM of thin crystals grown in different amorphous films (a: Se-Te, b: Se, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ta_2O_5 , C+Se and Cu_{2-x}Te below, c) with lattice curvature shown (a – in colors, b – geometry of lattice plane curvature and c - transrotation evidence supported by series of SAED), model for “vacuum epitaxy” in X-section (d), amorphous microcrystalline model with transrotational grains (e)

The study is partially supported by RFBR (project No. 20-02-00906)

- [1] Kolosov V. Yu. and Tholen A.R., *Acta Mater.* **48** (2000) 1829-1840.
 [2] Bolotov I. E. and Kolosov V. Yu., *Phys. Stat. Sol.* **69a** (1982) 85-96.
 [3] Kooi B. J. and De Hosson J. T. M., *J. App. Phys.* **95** (2004), 4714.
 [4] Rimini E. et al, *J. App. Phys.* **105** (2009), 123502.

**METAL-ORGANIC FRAMEWORKS
BASED ON RHENIUM OCTAHEDRAL CLUSTERS AND Ln³⁺ CATIONS**

Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., Mironov Y.V.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: litvjm@gmail.com

Metal-organic frameworks became one of the most attractive research fields over the past few decades. The simplicity and convenience of self-assembly method for MOFs synthesis lead to investigation of perspective pre-synthesized building blocks. Cluster complexes are convenient suchlike building blocks. In particular, luminescent octahedral rhenium clusters [Re₆Q₈(CN)₆]⁴⁻ (Q = S, Se, Te), possessing high thermal and hydrolytic stability and capability to reversible redox transformations are perspective building units for constructing multifunctional MOFs. In our work, interaction of octahedral rhenium clusters [Re₆Q₈(CN)₆]⁴⁻ with Ln³⁺ in the presence of various organic polydentate linkers in the aqueous media was investigated. Three families of MOFs were obtained and investigated in detail. First, a series of porous Ln-MOFs [$\{Ln(H_2O)_3\}_2(L)Re_6Se_8(CN)_6\} \cdot nH_2O$ (L = furan/thiophene/selenophene-2,5-dicarboxylate), which displayed red photoluminescence, reversible redox transformations in solid state and high CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ selectivity [1]. The second family was obtained by hydrothermal synthesis accompanied by hydrolysis of 4-cyanopyridine to isonicotinic acid in the presence of Ln³⁺ and [Re₆Se₈(CN)₆]⁴⁻ in aqueous media. This series of MOFs includes cubane {Ln₄(μ₃-OH)₄}⁸⁺ oxo-clusters in the structure and have a general formula [$\{Ln_4(\mu_3-OH)_4(\mu\text{-ina})(\text{ina})_3(H_2O)_6\} \{Re_6S_8(CN)_6\} \} \cdot nH_2O$ (ina = isinicotinate; Ln = Pr, Nd, Sm-Er) [2]. Finally, a family of Ln-MOF with general formula Cs[Ln(adp)₂{Re₆Q₈(CN)₆}]·nH₂O (Q = S, Se; adp = adipamide; Ln = Nd, Sm-Dy) has been obtained in aqueous media in the presence of a flexible ligand adipamide. The interesting feature of these compounds is an absence of H₂O molecules in the coordination environment of Ln³⁺.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No.18-29-04007)

[1] Litvinova Y.M., Gayfulin Y.G., Kovalenko K.A. and etc// Inorg. Chem. 2018. V. 57, 2072–2084.

[2] Litvinova Y.M., Gayfulin Y.M., van Leusen J. and etc// Inorg. Chem. Front. 2019. № 6, 1518-1526.

APPLICATION OF NANOTECHNOLOGY ON THE MAGNESIA REFRACTORY

Xudong LUO

*¹School of Materials and Metallurgy, University of Science and Technology Liaoning, Anshan
114051, China*

e-mail: luoxudongs@aliyun.com

With the development of nanotechnology, the research of nano-materials bonded magnesia refractories has developed rapidly. Different nanoparticles have been significantly utilized to improve the properties of magnesia refractories. Various studies on the application of nanoparticles in magnesia refractories have been carried out worldwide. The introduction of nano-carbon into the Mg-C refractories can maintain excellent thermal shock resistance and erosion resistance; The hydration resistance, bulk density and cold crushing strength properties are increased by the addition of MgAl_2O_4 or Fe_2O_3 nanoparticles in MgO-CaO refractory composites; The addition of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\eta\text{-TiO}_2$ nanoparticles can enhance the densification of MgO and promote the sintering process of materials; Nano- MgAl_2O_4 spinel-toughened MgO-based refractory aggregates are prepared by caustic calcined magnesia powder and some nano- Al_2O_3 particles at high temperature. Thus, this article mainly introduces the latest research overview and achievements of nanotechnology in magnesia refractories at home and abroad, and proposes the goals and efforts of nanoparticles in the future research of magnesia refractories.

NOVEL METAL-ORGANIC FRAMEWORKS BASED ON Zn_{12} CARBOXYLATE WHEELS: FROM SYNTHESIS TO FUNCTIONAL PROPERTIES

^{1,2}Lysova A.A., ^{1,2}Samsonenko D.G., ^{1,2}Kovalenko K.A., ^{1,2}Dybtsev D.N., ^{1,2}Fedin V.P.

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

e-mail: lysova@niic.nsc.ru

Metal-organic frameworks (MOFs) are a broad class of new materials built from metal ions or clusters connected by bridge organic ligands in one- (1D), two- (1D) or three-dimensional (3D) networks. After removal of guest solvent molecules these materials can be considered as porous sorbents, catalysts, sensors, etc. The possibility to synthesize MOFs with given structural and functional properties by choosing an appropriate metal or bridge ligand refers to the advantages of these materials.

Here we report two series of new MOFs based on unusual polynuclear building blocks such as Zn_{12} carboxylate wheels and formed under sophisticated synthesis conditions from four necessary components: zinc(II) salt (nitrate), dicarboxylic (thiophen-2,5-dicarboxylic, H_2tdc , or isophthalic, H_2iph) acid, N-donor ligand (diazo[2.2.2]bicyclooctene, dabco) and deprotonated polyatomic alcohol (ethylene glycol, EGO_2H_2 , 1,2-propanediol, PrO_2H_2 , 1,2-butanediol, BuO_2H_2 , 1,2-pentanediol, PeO_2H_2 , and glycerol, GlO_2H_2). Twelve zinc(II) cations are connected with each other by twelve carboxylate groups on the outer rim of the wheel and by six glycolate dianions on the inner rim of the wheel, forming a charge-neutral building unit $\{Zn_{12}(RCOO)_{12}(glycolate)_6\}$. Every unit is connected to six others by double dicarboxylate bridges and dabco molecules, forming a 3D coordination network. In the case of thiophen-2,5-dicarboxylic acid the MOFs have a channeled structure, and the channel size is determined by the inner diameter of the Zn_{12} wheel, which depends on the glycol nature. In the case of isophthalic acid the MOFs have an interconnected porous structure with the size of the largest pores of 25 Å, which makes these materials mesoporous ones. The entrances into these pores are organized through the same Zn_{12} wheels and therefore can be functionalized, or their size can be altered by changing the nature of the diol. Each series of MOFs contains five compounds based on ethylene glycol, 1,2-propanediol, 1,2-butanediol, 1,2-pentanediol and glycerol. The textural properties (pore volume and specific surface area) of all MOFs were determined by adsorption of N_2 at 77 K or CO_2 at 195 K. Their potential to separate various gas mixtures (CO_2/N_2 , C_2H_2/CH_4 , C_2H_2/CO_2 , C_2H_4/CH_4 , C_2H_6/CH_4 , CO_2/CH_4 , CO_2/CO , C_2H_6/C_2H_4 and C_2H_6/C_2H_2) was also studied. The compound $[Zn_{12}(tdc)_6(GlO_2)_6(dabco)_3]$ demonstrates great adsorption selectivity for CO_2/N_2 (up to 75.1), CO_2/CH_4 (up to 7.7), C_2H_2/CH_4 (up to 14.2), C_2H_4/CH_4 (up to 9.4). The compound $[Zn_{12}(iph)_6(BuO_2)_6(dabco)_3]$ demonstrates excellent adsorption selectivity for C_2H_6/C_2H_4 (up to 18.8), exceeding the highest one reported for MOFs until now. $[Zn_{12}(tdc)_6(EGO_2)_6(dabco)_3]$ shows excellent selectivity for benzene over cyclohexane (20:1 for vapors, 92:1 for liquid phase), while $[Zn_{12}(tdc)_6(PeO_2)_6(dabco)_3]$ demonstrates unprecedented adsorption preference for cyclohexane over benzene (selectivity up to 5:1, the first example reported for MOFs). The MOFs based on isophthalates do not show preference towards any C_6 and C_8 hydrocarbons both in liquid and vapor phases but demonstrate high sorption capacities during many adsorption-desorption cycles, with an easy activation procedure between the cycles (vacuumation at 60 °C).

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-29-04001) and the Russian Science Foundation (Grant No. 18-13-00203).

MOCVD FOR ADVANCED MATERIALS. Part IV. HETEROSTRUCTURES AND MULTICOMPONENT SYSTEMS. PALLADIUM-BASED FILMS AND NANOPARTICLES FOR HYDROGEN SENSING AND PURIFICATION

Nikolaeva N.S.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: nikolaeva@niic.nsc.ru

Pd and Pd-alloys are widely used for the hydrogen production and detection due to their possibility to selectively permeate hydrogen through the crystal structure. Among different methods for the Pd films production metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) is one of promising methods to deposit multi-component films. The main advantage is the possibility to achieve high uniformity of the coatings on complex shape substrates. Nevertheless, the complex physicochemical processes that take place at the films deposition on a hot substrate is a cause for studying of the formation processes and growth mechanisms of multicomponent films depending on used precursors, experimental conditions and substrate type.

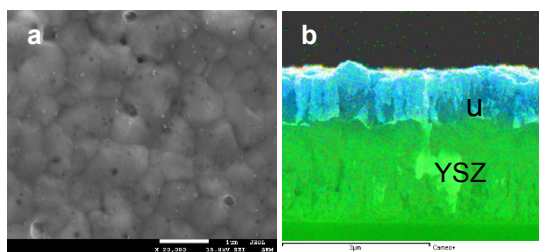


Fig. 1. Surface microstructure (a) and EDX map of cross-sectional view (b)

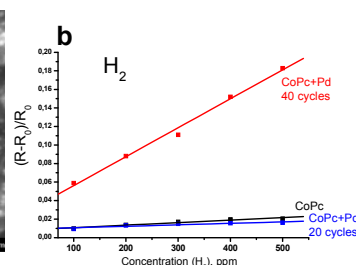
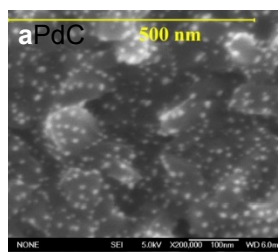


Fig. 2. Heterostructures Pd/CoPc: a – cross-sectional view, b – sensor response on H_2 depend on Pd

In the present work, it is demonstrated successfully application of MOCVD to produce Pd-based membranes for hydrogen purification and film heterostructures consisted of an organic semiconductor (e.g. metal phthalocyanine) film and palladium for H_2 chemiresistive sensors.

Pd-based structures were deposited on $SiO_2/Si(100)$, YSZ/porous steel (membrane prototype) and interdigitated electrodes coated with metal phthalocyanine films (sensor prototype) by a MOCVD. $[Pd(hfac)_2]$, $[Cu(cod)(hfac)]$, $[Me_2Au(OAc)]_2$ were used as volatile precursors. The phase and elemental composition, microstructure are analyzed by XRD, XPS, EDX and SEM. The sensor response to H_2 of layered structures was investigated by a chemiresistive method.

Through the varying of evaporation temperatures and, therefore, the relative precursor concentrations in the reaction zone, the metallic Pd_xM_{1-x} nanoparticles or films in a wide range of compositions ($x = 0 - 1$) have been obtained. The influence of deposition experimental conditions (deposition temperature, exposure time, ratio of carrier gas and reactant gas flows) on the microstructural features of Pd-based coatings is studied.

As results Pd_xM_{1-x} membranes were obtained onto porous stainless steel preliminary coated YSZ ceramics (Fig. 1). Bilayered structures Pd_xM_{1-x}/MPc as active layers for hydrogen sensing (Fig. 2) were created and their sensor response on hydrogen was measured in the concentrations range from 10 to 10000 ppm. The limit of hydrogen detection is 10 ppm.

The found "MOCVD parameter - microstructure" dependences allow to obtain Pd-based structures with specified properties depending on application at relatively low temperatures. Thus, Pd_xM_{1-x} nanoparticles have narrow size distribution, aggregation resistance, while the films are phase and structural uniformity.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-33-20128.

**SYNTHESIS OF $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ FILMS
BY PLASMA CHEMICAL DECOMPOSITION OF
A GAS MIXTURE 1,1,1,3,3,3-HEXAMETHYLDISILAZANE,
FERROCENE AND HELIUM**

Plehanov A.G., Fainer N.I.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, Russia

plehanov@niic.nsc.ru

Electronics in its current state is based on the use of the electric charge of an electron and the ability to control it with an electromagnetic field. Significant progress in the functional properties of devices can be made if we also use the electron spin. On this concept, a new direction in science and technology, spintronics, was developed. For the technical creation of a spintronic device it is necessary to have a source of spin-polarized electrons, a method for their transfer and a receiving system. The easiest way to generate a spin-polarized electric current is to pass the current through a ferromagnetic material, and for its transfer it is necessary to introduce it into a semiconductor without using metal layers. At the moment, no material has been obtained that would satisfy all technological requirements.

Earlier in our laboratory, studies were conducted on the synthesis of $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ films by high-temperature CVD [1]. The obtained samples possessed interesting magnetic properties, but the high synthesis temperatures of 800-1000°C excluded the possibility of applying this method in practice. In this work, we developed a new technique for producing films of the composition $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ by plasma-chemical decomposition in the RF plasma of a gas mixture of hexamethyldisilazane $\text{HNSi}_2(\text{CH}_3)_6$, ferrocene $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ and helium He. It was found that using plasma as an additional energy source in PECVD processes at temperatures up to 973 K allows one to obtain $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ films with iron contents up to 21%. And with an increase in the proportion of ferrocene in the initial mixture, films close to iron carbide can be obtained. The physicochemical properties of the obtained samples are investigated. IR spectroscopy showed the presence of bonds characteristic of silicon carbonitride, and Raman spectroscopy showed the presence of disordered graphite in the impurity phase samples. Based on the XRD data, it can be argued that the obtained samples are X-ray amorphous, while at the same time, the XPS indicate the presence of α -Fe clusters. Based on these results, it is assumed that $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ films are nanocomposite, the amorphous part of which silicon carbonitride contains an impurity graphite phase and α -Fe clusters.

An experimental setup for the synthesis of films was made within the framework of the RFBR project N13-03-01167 – a.

[1] Pushkarev R., Fainer N., Kirienko V., Matsynin A., Nadolinnyy V., Merenkov I., Trubina S., Ehrenburg S., Kvashnina K. $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{Fe}_z$ films as a tunable ferromagnetic material with tailored conductivity // *J. Mater. C*. 2019. V. 7. N 14. P. 4250-4258.

STRUCTURAL AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF
HYBRID PEROVSKITE CRYSTALS

¹Semenova O.I., ^{2,3}Anikeeva V.E., ^{2,3}Boldyrev K.N.

¹Rzhanov Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Institute of Spectroscopy RAS, Troitsk, Moscow, Russia

³Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow, Russia

e-mail: oisem@isp.nsc.ru

Hybrid perovskites are the class of semiconductors with common formula ABX_3 , in which A denotes methylammonium ($CH_3NH_3^+$) or formamidinium ($CN_2H_4^+$) cations, B refers to a class of metals (most often lead and tin), and X refers to various halogen anions: chlorine, bromine, and iodine. This type of materials has recently contributed to significant progress in the field of developing thin-film solar elements [1], light-emitting diodes (LEDs) [2], and gamma and x-ray sensors [3]. These perovskites serves as a basis for high-Q lasers with a microdisk-shaped resonator supporting “whispering gallery” modes and demonstrating single-mode generation regimes [4]. This can be explained by the combination of unique physical properties: optimal bandgap ($E_g = 1.5$ eV), high absorption coefficient of the solar spectrum (10^5cm^{-1}), low exciton decomposition energy (16 meV), and long diffusion duration of charge carriers (about 175 μm in single crystals).

Bulk crystal growth was performed from a saturated solution of the pre-synthesized $CH_3NH_3PbI_3$ powder. We synthesized single crystals of $CH_3NH_3PbI_3$ of a sufficiently large size, stable in air, which allowed us to conduct measurements of structural and optical properties in a wide temperature range. By X-ray diffraction it is established that the prepared crystals have the space group I4/mcm, the lattice constants $a = 8.8776(7)$ Å, $b = 8.8776(7)$ Å, $c = 12.6702(8)$ Å, $V = 998.56(17)$ Å³.

In this work we studied absorption spectra in the frequency range from 1800 cm^{-1} to 12000 cm^{-1} . Figure 1 shows a map of the intensity of the absorption spectra in the middle IR range, where significant changes in the spectra are visible at low temperatures (60 K) and at a phase transition temperature (160 K). The internal molecular vibrations of the methylammonium cation ($CH_3NH_3^+$) are active in the studied region of the spectrum. The observation of overtones indicates a strong anharmonicity in the vibrations of ($CH_3NH_3^+$) atoms. The results obtained indicate a significant contribution of the ($CH_3NH_3^+$) cation to structural phase transitions mechanism.

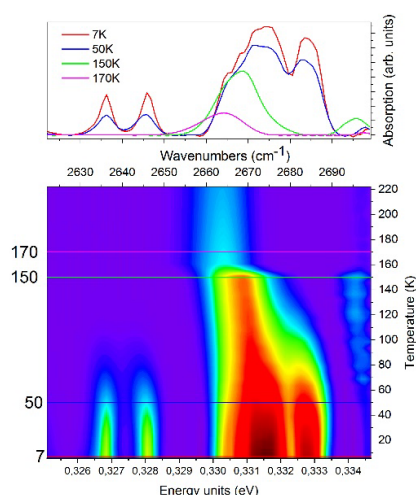


Fig. 1. Absorption spectra and intensity map of a single crystal $CH_3NH_3PbI_3$ in the temperature range 7220 K

This work was supported by Ministry of Science and Higher Education of Russia (Grant No.0306-2019-0015).

- [1] P. Tonui, S. Oseni, G. Sharma, et al. //Ren. and Sust.e En. Rev. 2018. V. 91, P.1025–1044.
- [2] N. K. Kumawat, X. K. Liu, D. Kabra, F. Gao. //Nanoscale. 2019. V. 11, P.2109–2120.
- [3] S. Yakunin, D. N. Dirin, Y. Shynkarenko, et al. //Nature Photon. 2016. V.10, P.585–589.
- [4] A. Zhizhchenko, S. Syubaev, A. Berestennikov et al. //ACS Nano. 2019. V.13, P. 4140–4147.

APPLICATION OF IRON NITRIDE MAGNETIC ABRASIVES

Shaoyan Wang, Xiaoxu Tan

School of Chemical Engineering, University of Science & Technology Liaoning

185 Qianshanzhong Road, Anshan, China

e-mail: aswsy64@163.com

Magnetic abrasive finishing (MAF) is defined as a process by which material is removed, such as in surface finishing and deburring, in the presence of a magnetic field in the machining zone [1]. Magnetic abrasive particles (MAPs) play a significant role in MAF. In magnetic field, MAPs can be magnetized to form a magnetic abrasive brush (MAB), used as a grinding tool, with flexibility, adaptability, self-sharpening ability and controllable magnitude of machining force [2]. MAPs consist of ferromagnetic particles and hard abrasive particles (such as Al_2O_3 or diamond) [3]. However, because the hard abrasives have no magnetism, they are easily flown away from the working area in MAF process, reducing polishing efficiency.

It's well-known that iron nitride has the properties of permeability, hardness, thermal stability and corrosion resistance. In this work, the novel abrasives were synthesized by in-situ reaction of Fe particles with ammonia. They got higher hardness and higher saturation magnetization, and showed advantages of smaller usage, high quality and recycling ability for magnetic abrasive finishing. When the iron nitride particles were used to finish a 304 stainless steel plate, the surface roughness was reduced from an initial value of $2.71 \mu m$ Ra to $0.08 \mu m$ Ra and mirror effect achieved within 15 min.

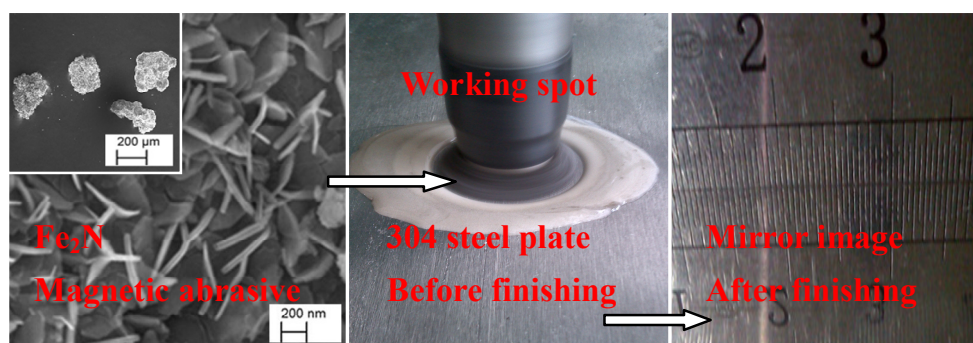


Fig. 1. The MAF process for polishing 304 steel work piece with the iron nitride abrasive particles

[1] Yamaguchi, H., Srivastava, A.K., Tan, M., Hashimoto, F. CIRP J. Manuf. Sci. Technol. 2014, 7, 299–304.

[2] Jain, V. K.. J. Mater. Process Technol. 2009, 209, 6022–6038.

[3] Zhang G. X., Zhao Y. G., Zhao D. B., Yin F. S., Zhao Z. D.. Scripta Materialia. 2011, 65, 416–419.

**THE INFLUENCE OF B-C-N COATINGS ON
STRESS-STRAIN CHARACTERISTICS OF
THE Ti-6Al-4V ALLOY AT PERIODIC (CYCLIC) LOADING**

¹Shayapov V.R., ¹Merenkov I.S., ^{2,3}Zakharchenko K.V., ^{2,3}Kapustin V.I.

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

³Lavrentyev Institute of Hydrodynamics SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Modification of the surface layer is one of the most effective approaches to reducing the coefficient of friction, increasing resistance to deformation and fatigue resistance. The coatings of the B-C-N system have a number of unique properties including high hardness, wear resistance and oxidation resistance. These properties are necessary for the use of coatings to modify the surface of structural materials. In this work the effect of boron carbonitride B-C-N coatings on stress-strain characteristics of the Ti-6Al-4V alloy at periodic (cyclic) loading was studied. The B-C-N coatings are synthesized by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) at temperatures of 600, 650 and 700°C. Borane triethylamine complex (C₂H₅)₃N·BH₃ was used as a precursor, nitrogen was a carrier gas. The residual pressure in the reactor was 3·10⁻³ Torr, the nitrogen pressure was 5·10⁻³ Torr and the precursor pressure was 1.8·10⁻² Torr. The synthesis of the coatings was carried out on cleaned Ti-6Al-4V titanium alloy substrates.

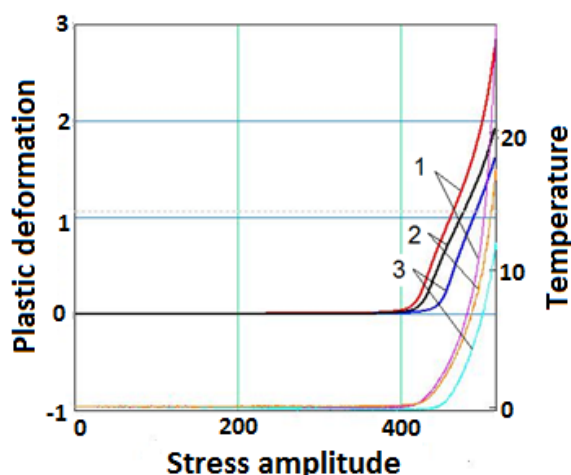


Fig. 1. Plastic deformation and temperature of dissipative heating vs. stress amplitude.

1 – uncoated substrate;
2 – substrate with coating deposited at 700 °C;
3 – substrate with coating deposited at 600 °C

To estimate the effect of coatings on the resistance to fatigue fracture the samples with and without B-C-N coatings were tested in a cyclic loading mode with stepwise increasing stress amplitude. An Instron 8801 system equipped with deformation and dissipative heating sensors was used for the testing. The criterion of improving the hardening properties of the coating was the stress amplitude at which plastic deformation of the sample appears. It was found that the coating obtained at 600°C has the greatest hardening effect (Fig. 1). The coating deposited at 700°C exhibits properties close to uncoated substrate. The sample obtained at 650°C has an intermediate position between the coatings deposited at 600 and 700°C. The hardening effect is presumably associated with compressive stresses in the surface layer of Ti-6Al-4V alloy at the interface caused by internal tensile stresses in the coatings. With the increase of deposition temperature up to 650°C and higher inclusions of hexagonal phases (graphite, h-BN) appear in the coatings, which leads to the decrease in the hardening effect.

The reported study was funded by RFBR and Novosibirsk region according to the research project № 19-48-540019.

MODIFICATION OF TITANIUM SURFACE WITH $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ FILMS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING FOR BIOMEDICAL APPLICATIONS

¹Sulyaeva V.S., ²Bhaskar N., ²Basu B., ¹Kosinova M.L.

¹NIIC SB RAS, 3, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia

²MRC, IISc, Bangalore, Karnataka, 560012, India

e-mail: veronica@niic.nsc.ru

Titanium and its alloys stand out among the metallic alloys for biomedical applications, because of its high biocompatibility and high corrosion resistance. Despite of this fact the limitations are a low shear resistance mainly due to surface oxide forming in physiological fluid and activation platelet adhesion and spreading, in contact with blood. Another problem is the potential release of ions from the Ti surface into the human body which can cause long-term health issues. Therefore, Ti surface modification is required not only with a protective coating against wear and corrosion, but also exhibit good biocompatibility properties for implantable devices, such as knee and hip joints, heart valves, and coronary stents.

The work reports the physico-chemical properties, hemocompatibility, endothelialization and antibacterial properties of amorphous $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings deposited on Ti substrates by RF magnetron sputtering with variation in nitrogen (N_2) flow rate from 0 to 50 % in the Ar- N_2 mixture. DC magnetron sputtering was used to deposit DLC coatings as comparison samples. According to XPS study the N_2 flow rate significantly influences the nitrogen incorporation in $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings giving the following coating compositions: $\text{SiC}_{1.30}\text{N}_{0.05}\text{O}_{0.76}$ (0% N_2), $\text{SiC}_{1.30}\text{N}_{0.76}\text{O}_{0.87}$ (25% N_2) and $\text{SiC}_{1.60}\text{N}_{0.94}\text{O}_{1.05}$ (50% N_2). FTIR spectroscopy reveals transition from preferential formation of Si-C to Si-N and C-N, C=N, C≡N bonds. Raman spectroscopy analysis showed a presence of disordered carbon in the films. It was found that the surface roughness of $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings increases from 11 to 42 nm, surface wettability decreases from 57.6 to 49.5°, surface free energy rises from 51.9 to 54.4 mN/m, nanoscale hardness decreases from 18.5 to 13.2 GPa with nitrogen flow rate increasing. $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings exhibited much better nanoscale hardness and scratch resistance than DLC coatings.

Water soluble tetrazolium salt (WST-1) assay analysis showed that these coatings, when compared to DLC, exhibited a better proliferation of endothelial cells, which can potentially result in improved surface endothelialization. Qualitative and quantitative analysis of immunofluorescence images revealed dense cellular layer of *Mus musculus* lymphoid endothelial cell line during *in vitro* test on $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings, deposited with 25 and 50 % of nitrogen. As far as compatibility with rabbit blood is concerned, the hemolysis of the $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings were less than 4 % with slightly lower values for coating deposited without N_2 flow. The SEM analysis reveals less platelet adhesion and aggregation, with no signature of morphological deformation on $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings as compared to uncoated titanium substrate or DLC coatings. Further, $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings were also found to effectively extend the blood coagulation time for the period of 60 min. The antimicrobial study of $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z$ coatings on *E. coli* and *S. aureus* bacteria revealed effective inhibition of bacterial proliferation after 24 h of culture. Summarizing the results, the $\text{SiC}_{1.3}\text{N}_{0.76}\text{O}_{0.87}$ coating having roughness of 17 nm and surface free energy of 54.0 ± 0.7 mN/m can exhibit the best combination of hardness, elastic modulus, scratch resistance, cytocompatibility, hemocompatibility, and bactericidal properties.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (N18-53-80016) and Department of Science and Technology, Government of India (DST/IMRCD/BRICS/PilotCall2/SCBCPCVD/2018(G)).

**MOCVD FOR ADVANCED MATERIALS.
PART II. FROM PRECUSOR TO FUCTIONAL MATERIAL.
IRIDIUM AND IRIDIUM OXIDE**

Vikulova E.S., Karakovskaya K.I.
NIIC SB RAS, 3, Acad. Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russia
e-mail: lazorevka@mail.ru

Iridium-based materials are characterized by an excellent biocompatibility, high corrosion resistance and good electrochemical characteristics that allow their use for medical purposes. In particular, iridium, its oxide and platinum-iridium alloys were proven to be effective to coat polar contact tips of electrodes for cardio- and neurostimulation, diagnostics, etc. [1]. The prospect of using metallic iridium as a component of a new type of antibacterial coatings exhibiting the enhanced properties has been recently shown [2, 3].

Among the methods to prepare iridium-based coatings, MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) is effective for obtaining uniform coating with the controlled composition and morphology on a complex-shape as well as large-area substrate. It also provide great opportunities to form high-surface-area coatings that are preferred for medicine in terms of enhancing both the electrochemical properties and tissue integration. However, this method was practically not used to obtain such medical coatings [4].

A used metal-organic compound (precursor) is known to play a key role in MOCVD process. Herein, we demonstrate the complex approach to MOCVD of functional iridium and iridium oxide coatings based on the thermophysical and thermochemical properties of the volatile precursors. The first aspect, focusing on the phase transitions (melting, sublimation, vaporization) and mass transfer, gives the opportunity to manage the amount of substance supplied into the reaction zone. The second aspect, concerning the investigation of thermal destruction of the precursor vapors, allows determining the effective deposition temperature range and gives the information on the first stages of the formation of deposited material.

To reveal the effect of the precursor nature, a series of volatile Ir(I) complexes with different ligand environments was selected for this work. All these complexes were carefully investigated in term of the thermal properties. A series of MOCVD experiments were carried out and the samples were characterized by a number of physicochemical methods, including XRD, SEM, EDX. The use of cyclooctadienyl precursors [Ir(cod)(L)] makes it possible to obtain polycrystalline Ir in an oxidizing atmosphere in a relatively wide range of oxygen concentrations. Herein, the anionic ligand L variation affects the temperature and kinetic parameters of the deposition processes, without a great change of the coating microstructure. Using a precursor of this type, iridium coatings were obtained on models of metallic medical implants for the first time. Carbonyl precursors [Ir(CO)₂(L)] were found to be characterized by other features important for the coating growth, including the sensitivity to hydrogen and UV activation. That allows us to deposit Ir/IrO₂ layers on polymer substrates being perspective for a new generation of medical electrode contacts.

The work was practically financially supported by RSF (project 20-15-00222).

[1] Cogan S.F. // Annu. Rev. Biomed. Eng. 2008. V. 10. P. 275-309.

[2] Svensson S., Suska, F., Emanuelsson L., et al. // Nanomedicine. 2013. V. 9. P. 1048-1056.

[3] Abuayyash A., Ziegler N., Gessmann J., et al. // Adv. Eng. Mater. 2018. V. 20. P. 1700493.

[4] Vikulova E. S., Kal'nyi D.B., Shubin Y.V., et al. // Appl. Surf. Sci. 2017. V. 425. P. 1052-1058.

INTELLIGENT IDENTIFICATION OF MoS₂ NANOSTRUCTURES

¹Kai-Chun Li, ²Ming-Yen Lu, ¹Hong Thai Nguyen, ³Shih-Wei Feng,
^{4,5}Artemkina S.B., ^{4,5}Fedorov V.E., and ¹Hsiang-Chen Wang

¹Department of Mechanical Engineering and Advanced Institute of Manufacturing with High tech Innovations, National Chung Cheng University, 168, University Rd., Min Hsiung, Chia Yi 62102, Taiwan.

²Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, 101, Sec. 2, Kuang-Fu Road, Hsinchu 30013, Taiwan.

Department of Applied Physics, National University of Kaohsiung, 700 Kaohsiung University Rd., Nanzih District, Kaohsiung 81148, Taiwan.

⁴Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.

⁵Department of Natural Sciences, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia.
 e-mail: hcwang@ccu.edu.tw

Increasing attention has been paid to 2D materials because of their superior performance and wafer-level synthesis methods. However, the large-area characterization, precision, intelligent automation, and high-efficiency detection of nanostructures for 2D materials have not yet reached industrial level. Therefore, we use big data analysis and deep learning methods to develop a set of visible-light hyperspectral imaging technologies successfully for the automatic identification of 2D materials. For the classification algorithm, we propose deep neural network, 1D convolutional neural network, and 3D convolutional neural network (3D-CNN) models to explore the correlation between the accuracy of model recognition and the optical characteristics of 2D materials. Experimental results show that the 3D-CNN has better generalization capability than other classification models, and this model is applicable to the feature input of the spatial and spectral domains. Such a difference consists in previous versions of the present study without specific substrate, and images of different dynamic ranges on a section of the sample may be administered via the automatic shutter aperture. Therefore, adjusting the imaging quality under the same color contrast conditions is unnecessary, and the process of the conventional image is not used to achieve the maximum field of view recognition range of ~1.92 mm². The resolution can reach ~100 nm, and the detection time is 30 images/s.

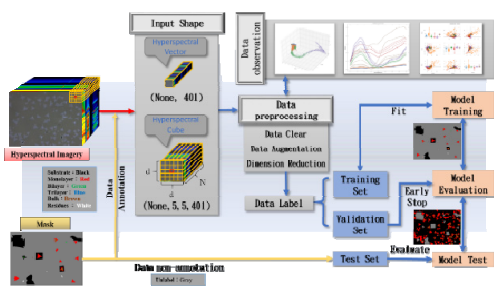


Fig. 1. Data feature and label processing

This research was supported by the Ministry of Science and Technology of Taiwan under the Grants MOST 105-2923-E-194-003-MY3, 106-2112-M-194-002, and 108-2823-8-194-002.

**HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR CROSS-COUPLING REACTION
SYNERGISTICALLY CONSTRUCTED BY RARE EARTH COORDINATION
POLYMERS AND PALLADIUM**

Yaguang Sun, Lixin You, Gang Xiong.

*Key Laboratory of Inorganic Molecule-Based Chemistry of Liaoning Province, Shenyang
University of Chemical Technology, Shenyang, 110142, China
e-mail: sunyaguang@syuct.edu.cn*

Cross coupling reaction is widely used in pharmaceutical, fine chemical and other industries. At present, heterogeneous palladium catalysts such as Pd/C are not efficient, and toxic palladium particles are easy to remain in products at a high content. Therefore, it is very important to design and prepare heterogeneous catalysts with high catalytic activity and high stability, which is the focus of our team.

Our works focus on investigation on the high efficient and recyclable-easy heterogeneous catalyst for cross-coupling reactions. For realizing this target, we employed Lanthanide-MOFs as supporting materials, in which Pd²⁺ cation was dispersed in the form of a single atom via coordination bonds. These catalysts exhibited very high efficient and stability. For example, unprecedented post-synthetic modification (PSM) applied on La-MOF containing Fe₃O₄ nanoparticles (NPs), via Schiff base build-up and PdCl₂ coordination, proved to be an advantageous strategy to produce a superior heterogeneous catalyst for Suzuki coupling reaction, which affording practically quantitative yields of biaryls (>99%) and high TONs and TOFs, and high stability to reuse for at least 12 times [1]. For another sample, the Pd²⁺ was employed as the node of heterobimetallic Pd/Ln MOFs. These robust MOFs, ensuring a uniform distribution of Pd, showed excellent stability in air and high catalytic activity in Suzuki–Miyaura reactions conducted in neat water, neat ethanol as well as water–ethanol mixture. Also, they could be effectively recycled 4–8 times without significant loss of catalytic activity [2].

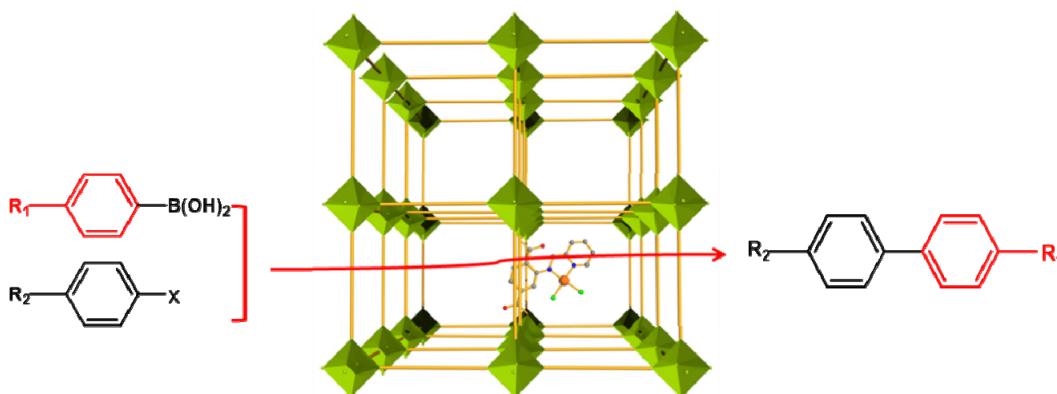


Fig. 1. Design strategy on Pd/Ln-MOFs catalysts for cross-coupling reaction

This work was supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21671139).

[1] Xiong G., Chen X. L., Sun Y. G. and etc. *J. Catal.* 2018. V 361, P.116-125.

[2] You L. X., Cui L. X., Sun Y. G. and etc. *Dalton Trans.*, 2018. V 47, P.8755-8763.

METAL-FREE PHOTOCATALYST FOR SOLAR-DRIVEN WATER SPLITTING

Yuanxing FANG

State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment,
Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350116, P. R. China
e-mail: yxfang@fzu.edu.cn

Solar-to-fuel conversion plays as a key role in easing dependence on fossil fuels concerns [1]. Photoelectrochemical systems can fulfill the goals by splitting water molecules using solar energy to produce hydrogen and oxygen gases in separate chambers for instant uses [32]. In pursuit of the goals of sustainability and cost effectiveness, PCN photocatalysts have shown promise in replacing their inorganic counterparts [3]. Typically, state-of-the-art PCN is a visible-responsive semiconductor with adequate band edges to engulf the water redox potentials. Although, considerable progress has been made to extend their visible absorption [4]. Light absorption is just the first step away from photochemical/physical reactions. Consequently, charge carrier generation, transport, and interfacial redox reactions are still significant when combined with competing charge recombination to determine solar conversion efficiency. Herein, the design and synthesis of PCN based photoanodes were presented, ranging from the electron collectors, photosensitizers and co-catalysts [5]. As an example in *Fig. 1*, photoanodes are designed by coating PCN films onto highly conductive yttrium (Y) doped zinc oxide (ZnO) nanorods (NRs) serving as charge collectors. The generation of charge carriers can therefore be promoted by this type II alignment. Accordingly, the charge collectors would be kept nearby for charge separation and transport to be used in the interfacial redox reactions. Such photoanodic structure presented outstanding photocurrent density with respect to the traditional approach. I will present the recent progresses of PCN based PEC systems.

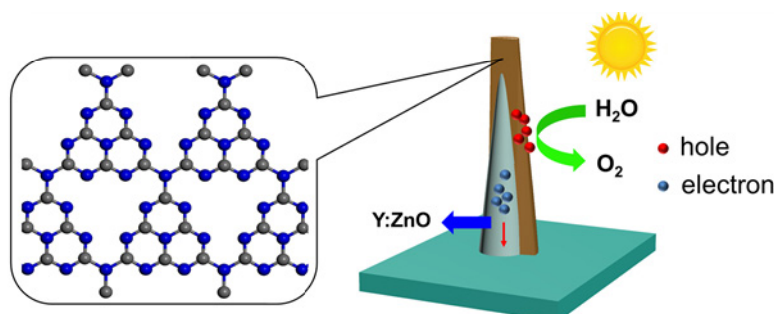


Fig. 1. PEC water splitting by deposition of PCN on the surface of Y:ZnO nanorods

- [1] Y. B. Kuang, Q. X. Jia, G. J. Ma, T. Hisatomi, T. Minegishi, H. Nishiyama, M. Nakabayashi, N. Shibata, T. Yamada, A. Kudo, K. Domen, *Nat. Energy* 2017, 2, 16191.
 [2] J. Zhang, X. Chen, K. Takanabe, K. Maeda, K. Domen, J. D. Epping, X. Fu, M. Antonietti, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2010, 49, 441-444.
 [3] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* 2009, 8, 76-80.
 [4] Y. Fang, Y. Xu, X. Li, Y. Ma and X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, 57, 9749-9753.
 [5] Y. Fang, X. Li and X. Wang, *ACS Catal.*, 2018, 8, 8774-8780.

STRUCTURED ILLUMINATION MICROSCOPY BASED ON FIBER DEVICES

^{1,2}Yude Yu, ^{1,2}Shiming Hu

¹*State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*

²*College of Materials Science and Opto-Electronic Technology,
University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
e-mail: yudeyu@semi.ac.cn

Fluorescence microscopy plays a vital role in modern biological research owing to its non-invasive visualization of biological samples. However, due to its optical diffraction limit, the lateral resolution of a conventional fluorescence microscope is restricted at $\lambda/(2NA)$, where λ is the wavelength of the light source and NA is the numerical aperture of the objective lens [1].

We develop a compact and low-cost structured illumination microscope (SIM) based on a 2X2 fiber coupler. Fringe illumination is achieved by placing two output fiber tips at a conjugate Fourier plane of the sample plane as the point sources. Raw structured illumination (SI) images in different pattern orientations are captured when rotating the fiber mount. Following this, high resolution images are reconstructed from no-phase-shift raw SI images by using a joint Richardson-Lucy (jRL) deconvolution algorithm. Compared with an SLM-based SIM system, our method provides a much shorter illumination path, high power efficiency, and low cost [2].

To furthermore, we develop simple and compact approach of structured illumination microscopy to avoid rotating the fiber mount, which were consisted by using three 2X2 fiber couplers and one 1X4 MEMS optics switch. One uniform and three fringe illumination patterns were produced by placing seven output fiber tips at the conjugate Fourier plane of the illumination path. Stable and relatively high-speed illumination switching was achieved by the optics switch. Super-resolution and optical sectioned information was reconstructed from 4-frame data by using algorithms based on a joint Richardson- Lucy deconvolution method and a Hilbert transform method. By directly removing the out-focus components from the raw images provides better imaging results [3].

[1] M. G. L. Gustafsson, Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy, *Journal of Microscopy* 198 (2) (2000) 82-87.

[2] Shiming Hu, Lei Liu, Yizheng Huang, Wenwen Liu, Qingquan Wei, Manqing Tan, Yude Yu, Compact and low-cost structured illumination microscopy using an optical fiber coupler, *Optics Communications* 436 (2019) 227-231.

[3] Shiming Hu, Wenwen Liu, Junyao Jie, Yizheng Huang, Qingquan Wei, Manqing Tan, Yude Yu, Structured illumination microscopy based on fiber devices, *Optics Communications* 460 (2020) 125099.

**MOCVD FOR ADVANCED MATERIALS.
PART I. PRECURSOR'S PHYSICAL CHEMISTRY**

Zherikova K.V.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

e-mail: ksenia@niic.nsc.ru

Sufficient volatility and thermal stability make metal compounds with beta-diketones and their derivatives extremely popular in the world of MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition). MOCVD is a multivariable complicated process and one of the essential conditions of its successful realization is the “right” selection of metal-containing source (precursor). From this point of view, knowledge about vapor pressures and sublimation/vaporization thermodynamics of the precursors are indispensable for optimization of practical conditions of the deposition processes. Obviously, for different metals combined with various ligands the experimental conditions of volatilization differ significantly. That is why the extended vapor pressure measurements on the metal complexes with beta-diketones and their derivatives and optimization of the MOCVD processes have been in focus of the experimental studies performed at the laboratory for chemistry of volatile coordination and metallorganic compounds of Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry (NIIC) SB RAS. In the lab, there has been developed an approach to a comprehensive study of the thermal and structural features of precursors involving combination of different complementary experimental methods (TG/DTA, DSC, a set of tensimetric methods (Knudsen effusion method, transpiration and static methods), XRD etc.) and data processing. This abundant amount of experimental data on physicochemical properties of metal beta-diketonates collected at NIIC SB RAS could allow us to establish the reasonable structure-property relationships, namely to retrace the changes in chelate thermal properties during both the metal substitute and the organic component variation.

So, during this presentation, I will have a talk in detail about the above approach and the processing of data obtained during their implementation and I will demonstrate how precursor's thermochemistry could serve the reasonable choice of suitable metal source and optimization of its vaporization conditions during the MOCVD process.

The presentation includes data obtained during implementation of the project financially supported by the Russian Science Foundation (N 20-15-00222).

SYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL STABILITY OF COMPLEX ORTHORHOMBIC SULFIDE BaDyCuS₃

¹Azarapin N.O., ²Atuchin V.V., ³Maximov N.G., ⁴Aleksandrovsky A.S., ⁴Molokeev M.S., ⁴Oreshonkov A.S., ⁴Shestakov N.P., ⁴Krylov A.S., ⁵Mukherjee S., ¹Andreev O.V.

¹*Institute of Chemistry, Tyumen State University, Tyumen 625003, Russia*

²*Laboratory of Optical Materials and Structures, Institute of Semiconductor Physics, SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia*

³*Institute of Chemistry and Chemical Technology, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, 660049, Russia*

⁴*Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC SB RAS, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

⁵*Hybrid Nanodevice Research Group (HNRG), Electrical Engineering, Indian Institute of Technology Indore, Madhya Pradesh, 453552, India*

e-mail: riddig@bk.ru

Complex sulfide BaDyCuS₃ was synthesized in a flow of sulfided gases (CS₂, H₂S) at 900°C from oxides mixture. The mixture was prepared from the joint decomposition of nitrates of Dy⁺³, Cu⁺² and Ba⁺².

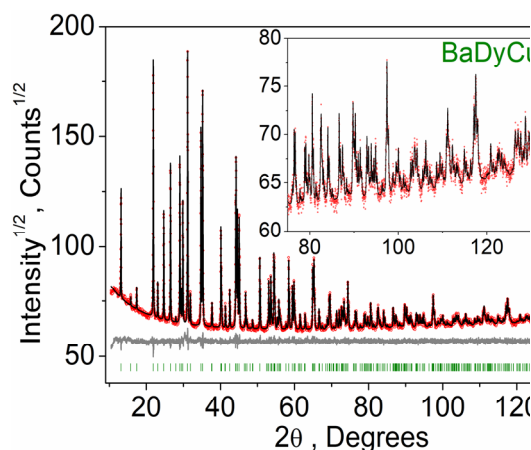


Fig. 1. XRD of BaDyCuS₃

The simultaneous thermal analysis was performed in He (99,999%, Russia) flow with use of a STA 449 F3 Jupiter instrument equipped with a (W3%Re – W25%Re) thermocouple. The temperature adjustment accuracy was not above 0.3 K. In the temperature range, where thermal events were observed, the heating rate was 10 K/min. BaDyCuS₃ melts congruently at T_{melt} = 1376.5°C (Fig.2) with enthalpy of melting ΔH_{melt} = 91.4 kJ/mol.

The crystal structures of BaDyCuS₃ was obtained by the Rietveld method (Fig. 1). The powder diffraction data of compound for Rietveld analysis were collected at room temperature with a Bruker D8 ADVANCE powder diffractometer (Cu-Kα radiation) and linear VANTEC detector. The structure BaNdCuS₃ was used as a refinement model. BaDyCuS₃ crystallizes in the KZrCuS₃ structural type, Cmc₂m space group. Elementary cell parameters are a = 4.02150 (3), b = 13.4455 (1) and c = 10.19622 (8) Å, V = 551.319 (7) Å³.

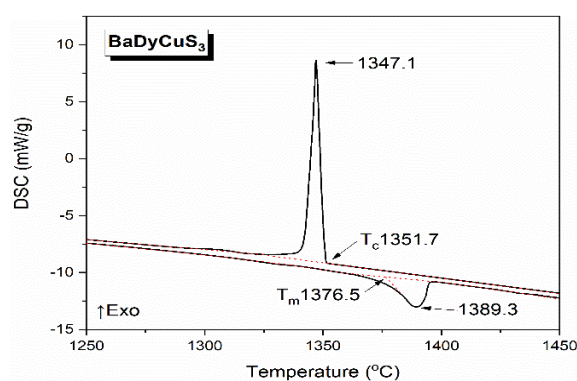


Fig. 2. DSC of BaDyCuS₃

This work was supported by the Russian Science Foundation (19-42-02003) and the DST-RSF Bilateral Project (No. DST/INT/RUS/RSF/P-20 dated May 16, 2019).

THERMODYNAMIC PROPERTIES IN THE D2EHPA – TOLUENE SYSTEM

Grigorash D.Y., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A.

¹Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: d-grigorash1998@mail.ru

The different alkyl phosphoric acids can be used for extraction separation of rare-earth elements; di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid (D2EHPA) is one of them. D2EHPA has high viscosity therefore it always used with diluents. To describe the organic phase properties of extraction systems with D2EHPA, the ideal solution model is mainly used. The activity coefficients of the components in these solutions are usually taken equal to unity which is unreasonable according to our knowledge about chemical interactions. Thus, it is necessary to evaluate deviations from the ideal behaviour of such systems. In this work toluene was selected as the diluent. Thermodynamic properties of solutions were determined earlier by osmometry; they are not consistent and complete [1]. The purpose of this work is to study the thermodynamic properties of solutions in the D2EHPA – toluene system.

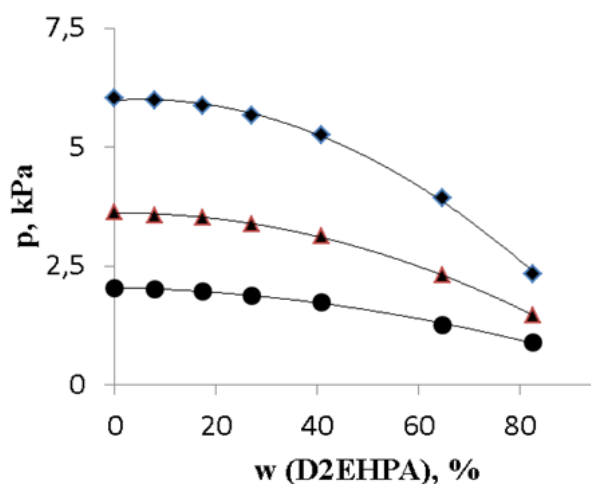


Fig. 1. The dependence of the vapor pressure in the system D2EHPA – toluene at 298.15 K (circles); 303.15 K (triangles) and 308.15 K (diamonds)

On the first stage of investigation densities of solutions were measured by VIP-2MP density meter (Termex) at 298 ± 0.05 K. Then, the calibration equations "density vs. composition" were obtained and the excess molar solution volumes were calculated. The corresponding fitting parameters were used to determine a composition of liquid phase after VLE measurements. The saturated vapor pressure over solutions was measured by the static method at temperature 298.15 – 308.15 K (Fig. 1). Since only diluent (toluene) is volatile component in the investigated system, the realization of this method is possible without additional vapor composition analysis. The activity coefficients of the components were calculated from experimental data on vapor pressure. The parameters of the thermodynamic model UNIQUAC for D2EHPA – toluene system are determined as a result.

The work is performed at User Facility Center of M.V. Lomonosov Moscow State University under financial support of grant RFBR 20_33_70269.

[1] M.Gray, M. *Procedia Chem.* 7, 209–214 (2012).

**MOCVD FOR ADVANCED MATERIALS.
PART III. FEATURES OF THE GROWTH OF $Pt_xIr_{(1-x)}$ COATINGS
FOR MEDICAL APPLICATIONS**

¹Dorovskikh S.I., ²Khomyakov M.N., ¹Kal'nyi D.B., ¹Morozova N.B.

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, 630090, Russia

²Institute of Laser Physics SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

e-mail: reter16@yandex.ru

Biocompatible $Pt_xIr_{(1-x)}$ layers combining high mechanical strength of the iridium component and outstanding corrosion resistance of the platinum component providing reversible charge transfer reactions in the living tissue are one of the important materials required for implantable medical electrodes. The modern trend to complicate the shape and reduce the electrode dimensions includes the challenge to develop highly precise methods to obtain such bimetallic coatings with enhanced surface area and advanced electrochemical characteristics. Until now, only the limited number of methods, including electrodeposition and sputtering have been used to produce $Pt_xIr_{(1-x)}$ layers for medical application. MOCVD is one of the techniques allowing to deposit coatings with the required composition and morphology on working medical electrode surfaces having various shapes and dimensions.

Our latest report has demonstrated the possibility of fabricating $Pt_xIr_{(1-x)}$ film materials with $x \geq 0.5$ on to medical electrode substrates via chemical vapor deposition (MOCVD) using a novel combination of experimentally compatible acetylacetonate-based volatile Pt and Ir precursors [1]. The coatings were shown to be formed by single-phase fcc- $Pt_xIr_{(1-x)}$ solid solutions with the inclusion of a small amount of IrO_2 phase detected in the case of $Pt_xIr_{(1-x)}$ coatings with $x \geq 0.7$. Here, we continued the studying of growth of bimetallic $Pt_xIr_{(1-x)}$ coatings deposited from above precursor combination in a wide range of $x = 0.3-0.8$ to investigate the influence of coating component on microstructure, mechanical and electrical characteristics.

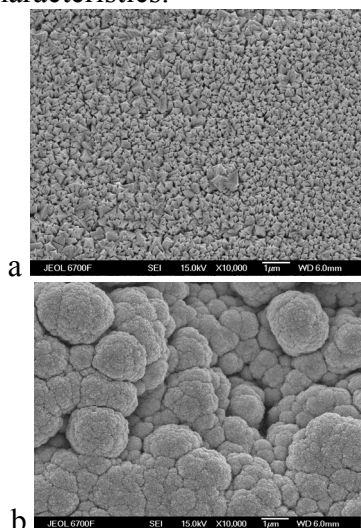


Fig. 1. SEM images of $Pt_{0.8}Ir_{0.2}$ (a) and $Pt_{0.3}Ir_{0.7}$ (b) samples

The expected metal ratio in the coatings was regulated by a partial pressure of the precursor vapors in the reaction zone and was in the good agreement with its real value measured by various spectroscopic methods, including energy-dispersive and wavelength. The attempts to deposit $Pt_xIr_{(1-x)}$ coatings with $x > 0.85$ lead to formation two phases fcc- $Pt_xIr_{(1-x)}$ solid solutions that effects on both electrochemical and mechanical characteristics of samples. The increasing of Ir content in the bimetallic coatings leads to growth $Pt_xIr_{(1-x)}$ coatings with fractal structure (Fig. 1) that resulted in increasing charge storage capacity (CSC) values of samples nearly twice in comparison with platinum-enriched $Pt_xIr_{(1-x)}$ samples. The increasing of Pt content in the bimetallic coatings leads to improving the hardness values of bimetallic coatings with maximal 5.4 GPa in the case of $Pt_{0.8}Ir_{0.2}$ samples.

The reported research was funded by Russian Foundation for Basic Research No. 20-15-00222.

[1] Dorovskikh, S. I., et. al. //Mater. Sci. in Med, 2019. T. 30(6). 69.

**CYCLOPENTADIENYL AND BETA-DIKETONATE IRIIDIUM(I) COMPLEXES
[Ir(cod)L] FOR FABRICATION OF FUNCTIONAL COATINGS
BY MOCVD METHOD**

Ilyin I.Yu., Bonegardt D.V., Kalnyi D.B.
NIIC SB RAS, Novosibirsk, Russia
e-mail: ilyin@niic.nsc.ru

Thin films are important functional materials which are used as protective coatings, biocompatible layers, catalytically active surfaces etc. Metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) is one of the most perspective method to produce thin films. The main advantages of the method are a wide range of coating growth rates, the ability to obtain coatings of various structures, morphologies and compositions; ease of scaling; the possibility of deposition homogeneous coatings on objects of complex geometric shapes. Also it is one of the most promising technique to produce coatings of refractory metals (or their oxides). Iridium based coatings have found a broad range of applications including their usage as corrosion-preventive and antioxidative coatings [1, 2] or highly stable electrocatalysts [3].

The conditions of the MOCVD experiment required for the production of films with specific characteristics are closely related to the properties of the precursors. Therefore, the study of the physicochemical properties of precursors, their structure, as well as factors associated with their behavior under specific conditions make a significant contribution for the development of MOCVD technology. At the same time, metalorganic complexes series with slightly different ligands become ideal objects for studying the influence of the precursor composition and structure on its thermal properties and characteristics of the resulting coating.

This work is focused on studying iridium complexes [Ir(cod)L] (cod – 1.5-cyclo-octadiene; L = Cp^X – alkyl substituted cyclopentadienyl or beta-diketonate): their physicochemical properties and application in MOCVD. The complexes with L = CpMe, Cp^{Me4}, Cp*, Cp^{Et}, acac and hfac were synthesized and characterized by various methods (X-ray diffraction, IR, NMR, CHN; TG). The resulting complexes were used as precursors for test MOCVD experiments. The influence of MOCVD experiment conditions (deposition and evaporation temperature, flow rates of the carrier gas and reagent gas, etc.) on the morphology and structure of the resulting coatings was investigated. Iridium coatings were obtained on various substrates (Si(100), heat-resistant steel, glass electrode) and analyzed by SEM, EDX, XRD and XPS. The samples on glass electrodes were tested as electrocatalysts in the water splitting reaction. An YSZ layer was deposited to the samples on the steel to test the possibility of their use as protective coatings for gas turbine blades.

The reported study was funded by RFBR and Government of the Novosibirsk Oblast according to the research project № 19-43-543041.

- [1] Pinnow C., Kasko I., Dehm C. et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 2001. V. 19, P 1857–1865.
[2] Wu W., Jiang J., Chen Z. // Acta Astron. 2016. V. 123, P. 1–7.
[3] Tran V., Yatabe T., Matsumoto T. et al. // Chem. Commun. 2015. V. 51, P. 12589–12592/

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абашев Р.М. 28, 87
 Абдуллаев Р.Н. 129, 157
 Абиев Р.Ш. 11, 67, 68
 Авраменко Н.В. 69
 Аврамчик А.Н. 130
 Агажанов А.Ш. 129, 151, 157
 Акименко С.С. 126
 Акулов Д.А. 87
 Александрова А.Д. 158
 Алексеев Д.В. 12
 Алиев С.И. 26
 Альмяшев В.И. 169
 Амерханова Ш.К. 70, 187
 Андреева А.Ю. 13
 Аникин К.В. 195
 Антипинская Е.А. 71
 Антонов А. А. 14
 Артемкина С.Б. 106, 107
 Артемьев А.В. 100
 Арутюнян Н.А. 140
 Арымбаева А.Т. 104
 Асанов И.П. 15
 Асанова Т.И. 15

Б

Бабайлов С.П. 196
 Базаров Б.Г. 143
 Базарова Ж.Г. 143
 Базуев Г.В. 16
 Байжан Д. 111
 Бакланова И.В. 45, 72, 73, 86, 108
 Бакланова Н.И. 17, 23
 Бакланова Я.В. 73, 120, 193
 Банных Д.А. 17
 Баранов Е.А. 38
 Баскакова К.И. 49
 Басова Т.В. 76
 Батраев И.С. 34, 92
 Безверхий П.П. 131
 Бекетова Д.И. 41
 Белокобыльский М.В. 74
 Беляев И.М. 18, 75
 Берёзин А.С. 20, 22, 62
 Беспятов М.А. 153, 159, 160, 171, 172
 Бисенгалиева М.Р. 161
 Блохин А.В. 162, 163
 Богатин А.С. 74

Бонегардт Д.В. 76
 Борисенко Т.А. 92
 Борисов С.В. 19
 Браверман Б.Ш. 130
 Брежнев Н.Ю. 132
 Брылев К.А. 5
 Бузлуков А.Л. 193
 Булавченко А.И. 41, 103, 104
 Булдакова Л.Ю. 10
 Булушева Л.Г. 39, 49, 57, 64, 90, 102, 109
 Бурмистров В.А. 122
 Бушуев М.Б. 20, 22, 62
 Быков М.А. 79
 Бычков С.Ф. 164

В

Варнек В.А. 27
 Васильева Т.А. 77
 Вдовин Г.К. 112, 199
 Вербило К.М. 162
 Видюк Т.М. 21
 Викулова Е.С. 110, 173
 Винник Д.А. 85, 114, 168
 Виноградова К.А. 20, 22, 62
 Владимирова Е.В. 45
 Власова М.А. 94
 Волков Д.С. 69
 Волков И.В. 10, 42
 Волкова К.Р. 43
 Волкова Н.Е. 80, 94
 Волошин Б.В. 164
 Вольфович Ю.М. 40, 46
 Ворожцов В.А. 133, 165, 180
 Ворошнина А.А. 78
 Ворфоломеева А.А. 57, 64
 Восмерилов С.В. 8, 24, 54
 Вятчанина Э.А. 79

Г

Гаврилова Л.Я. 80
 Гайнутдинов И.И. 134, 166
 Гайфулин Я.М. 55
 Галайда А.П. 80
 Гельфонд Н.В. 145, 173
 Герасимов Е.Ю. 15
 Герасимов К.Б. 116
 Гоголь Д.Б. 161
 Головнев И.Ф. 139
 Голосов М.А. 23

- Голяшов В.А. 13
- Гончарук В.К. 95, 96
- Горбунов В.А. 126
- Горбунова Ю.Г. 192
- Горевачева А.А. 81
- Городецкий Д.В. 39
- Гостева А.Н. 82, 118
- Грайфер Е.В. 106
- Грасс В.Э. 75
- Грачев Е.В. 186
- Гребенкина М.А. 57
- Григорьева В.Д. 197
- Григорьева Т.Ф. 8, 24, 54
- Губанов А.И. 25, 158
- Гудим И.А. 113
- Гудкова С.А. 85, 114
- Гуляев Д.В. 13
- Гуляева О.А. 135
- Гусаров В.В. 67, 115
- Гущин А.Л. 109
- Гырдасова О.И. 72
- Д**
- Данилович Д.П. 169
- Девяткина Е.Т. 8, 24, 54
- Деева Ю.А. 58, 83
- Демаков П.А. 6
- Демидова М.Г. 41
- Денисов Е.И. 42
- Денисова Т.А. 193
- Деревянко Д.И. 26
- Дрожжин М.В. 136
- Дубских В.А. 6, 84
- Дуда Т.А. 195
- Дудина Д.В. 21, 34
- Дунаев С.Ф. 140
- Дутова О.С. 167
- Дыбцев Д.Н. 6, 56, 84
- Дьячкова Т.В. 72
- Е**
- Егорин А.М. 138
- Емельянов А.А. 97
- Еникеева М.О. 67
- Еняшин А.Н. 106, 148
- Ж**
- Железнов В.В. 96
- Жеребцов Д.А. 114
- Жерикова К.В. 110, 144
- Живулин В.Е. 85, 114, 168
- Жолудев С.И. 8
- Жуков В.П. 10, 72
- Журавлев К.С. 13
- З**
- Забуслаев С.В. 110
- Завражнов А.Ю. 132
- Зайцев А.И. 140
- Зайцева Н.А. 45, 86, 108
- Зайцева О.В. 85, 114, 168, 182
- Залесский В.Б. 52
- Замчий А.О. 38
- Захаров М.А. 79
- Захарова Г.С. 117
- Захарова Т.М. 79
- Зверева И.А. 7
- Здравков А.В. 11
- Зеленина Л.Н. 137, 173, 183
- Земскова Л.А. 138
- Зильберберг И.Л. 26, 134, 166
- Зубков В.Г. 93, 119, 120
- Зураев А.В. 162
- И**
- Иванов А.С. 79
- Иванов Н.П. 138
- Иванова А.Д. 27, 100
- Иванова И.В. 45, 86
- Игошкин А.М. 144
- Игуменов И.К. 139
- Истомин П.В. 18, 75
- Истомина Е.И. 18, 75
- К**
- Кабанов А.А. 63
- Кабиров Ю.В. 74
- Кавун В.Я. 95
- Кадырова Н.И. 58, 83
- Каланда Н.А. 163
- Калинкин М.О. 28, 87
- Каменева М.Ю. 29
- Каплун А.Б. 131
- Карпова Е.В. 43, 79
- Касьянова А.В. 88
- Катаева А.Д. 79
- Катаманин И.Н. 30
- Катков В.Л. 156
- Каюмова Э.М. 154
- Келлерман Д.Г. 28, 87
- Кириллова С.А. 169
- Киселев А.И. 60
- Киселева Т.Ю. 8, 24
- Клямер Д.Д. 31
- Ковалев И.В. 89
- Ковалева С.А. 8
- Коваленко К.А. 56
- Коваленко Л.Ю. 122

- Ковальский В.Ю. 26
Ковтунова Л.М. 61
Кожевников В.Л. 71, 105
Козеева Л.П. 29
Колдаев А.В. 140
Комаров В.Ю. 27, 29, 100, 107
Кононова Н.Г. 81, 91, 179
Кононова П.А. 196
Конюкова А.В. 60
Коренев С.В. 15, 35, 155
Коробов М.В. 69
Королёв А.В. 16
Королева М.С. 32
Коротаев Е.В. 27, 51
Корчагин М.А. 21
Косова Н.В. 40, 46, 63
Коссой А.А. 118
Косяков В.И. 186
Кох А.Е. 81, 91, 179
Кох К.А. 81,91
Коцун А.А. 90
Крайнова Д.А. 178
Красильников В.Н. 72, 73
Красненко Т.И. 45, 86, 108
Краснов А.Г. 32, 33
Кривопапов В.П. 20, 62
Криворучко Ю.А. 98
Крисюк В.В. 141
Крюкова О.Г. 130
Кудрявцев И.К. 79
Кудряшова Ю.С. 11
Кузин Т.М. 160
Кузнецов А.Б. 81, 91, 179
Кузнецова Ю.В. 10
Кузьмин А.В. 178
Куликова М.В. 82
Куратьева Н.В. 59, 110
Курносенко С.А. 7
Кутузов М.Д. 163
Кучумов Б.М. 139
Кучумова И.Д. 34, 92
- Л**
- Лавренова Л.Г. 27, 100, 142
Лавров А.Н. 29, 100
Лагунова В.И. 35
Лапгаш Н.М. 36
Ларина Т.В. 61
Латышев А.В. 195
Левченко Л.М. 37
Липина О.А. 93, 119, 120
Ловцова О.Ю. 99
- Логвиненко В.А. 66
Логвинова А.В. 143
Лозанов В.В. 17, 23
Ломовский О.И. 170
Лопатин С.И. 180
Лысенков А.С. 18, 75
Лысова А.А. 6, 84
Лягаева Ю.Г. 88
Лягаева Ю.Г. 112
Лягаева Ю.Г. 199
Ляхов Н.З. 8, 24, 54
- М**
- Магарилл С.А. 19
Макаренко А.М. 110, 144
Макарова А.А. 57
Маклакова А.В. 94
Макотченко В.Г. 102
Максимов Ю.М. 130
Максимова М.А. 10
Малютина-Бронская В.В. 52
Мамылов С.Г. 170
Мартынец В.Г. 131
Масленникова И.Г. 36, 95, 96
Матейшина Ю.Г. 12
Мацкевич Н.И. 145, 198
Медведев А.Э. 97
Медведев Д.А. 88, 112, 199
Медведев Н.Н. 146
Медведева Н.И. 28, 47, 181, 193
Мезенцева Л.П. 98, 99
Меленцова А.А. 93
Мельникова Н.В. 58, 83
Меренков И.С. 78
Меркулова И.Е. 38
Мешалкин А.Б. 131, 167
Милёхин А.Г. 195
Мирзорахимов А.А. 83
Миронов Ю.В. 55
Мирочник А.Г. 95
Михеев И.В. 69
Мищенко А.А. 100
Мищенко М.Н. 96
Мусихин А.Е. 159, 160, 171, 172
Мясникова А.А. 168
- Н**
- Надуткин А.В. 75
Назарова А.А. 173
Наумов А.В. 132
Наумов Д.Ю. 22
Наумов Н.Г. 52

| | | | | | |
|----------|-------------------|-------------------------------------|----------|--------------------|--------------------------------|
| | Некрылов И.Н. | 132 | | Пулялина А.Ю. | 53 |
| | Немудрый А.П. | 89, 134, 164, 166 | | Пушихина О.С. | 43 |
| | Никифоров Я.А. | 101, 156, 188 | Р | Разумкова И.А. | 44 |
| | Николаева Н.С. | 183 | | Расковалов А.А. | 178 |
| О | Николаенкова Е.Б. | 20, 22, 62 | | Рахадиллов Б.К. | 111 |
| | Ницакова А.Д. | 64 | | Ребрикова А.Т. | 69 |
| | Новожилова О.Е. | 182 | | Роговой М.И. | 100 |
| | Новожилова О.С. | 147, 174 | | Рогожников В.Н. | 61 |
| | Овчаренко В.И. | 13 | | Родионов И.А. | 7 |
| | Оганов А.Р. | 9 | | Родионова И.Г. | 140 |
| | Окотруб А.В. | 39, 49, 57, 64, 90, 97, 102, 109 | | Родякина Е.Е. | 195 |
| | Окунева Л.А. | 44 | | Романенко А.И. | 30, 136 |
| | Онуфриева Т.А. | 108 | | Ростовцева В.А. | 53 |
| | Орлова Н.А. | 26 | | Ротермель М.В. | 45, 86, 108 |
| | Осипов А.В. | 98, 99 | | Рудых Е.М. | 149, 176 |
| П | | | | Русейкина А.В. | 149, 176 |
| | Пальянов Ю.Н. | 39 | | Рычков Д.А. | 150, 177 |
| | Парфенова А.М. | 69, 79 | С | Рэгдел Д. | 50 |
| | Пасешниченко К.А. | 79 | | Савина А.А. | 193 |
| | Первухина Н.В. | 19, 22 | | Савинова Ю.А. | 174 |
| | Петрова С.А. | 8, 24 | | Савченко И.В. | 184 |
| | Петросян А.Г. | 175 | | Сагидуллин А.К. | 37 |
| | Петрушина М.Ю. | 25 | | Садырбеков Д.Т. | 161 |
| | Пийр И.В. | 32, 33 | | Саетова Н.С. | 178 |
| | Пинаков Д.В. | 102 | | Самигуллина Р.Ф. | 45, 86 |
| | Пищур Д.П. | 160, 172 | | Самошкин Д.А. | 151, 157 |
| | Плотников М.Ю. | 97 | | Светличный В.А. | 81, 91 |
| | Плюснин В.Ф. | 22 | | Селютина О.Ю. | 196 |
| | Плюснин П.Е. | 102, 155, 158 | | Семенова Г.В. | 185 |
| | Подберезская Н.В. | 137 | | Семушина Ю.П. | 82, 118 |
| | Подгорнова О.А. | 40 | | Семькина Д.О. | 46 |
| | Подлипская Т.Ю. | 41, 103, 104 | | Сенишин А.Т. | 32 |
| | Политов Б.В. | 71, 105 | | Сенявин В.М. | 69 |
| | Полоцкая Г.А. | 53 | | Сердцев А.В. | 47, 181 |
| | Полтарак А.А. | 106 | | Сидоренко Е.Н. | 74 |
| | Полтарак П.А. | 107 | | Силуков О.И. | 7 |
| | Поляков Е.В. | 10, 42 | | Симонова Е.А. | 91, 81, 179 |
| | Поляков С.Н. | 8 | | Синёва С.И. | 147, 182 |
| | Полянцев М.М. | 95 | | Сироткин А.А. | 68 |
| | Пономарева В.Г. | 56 | | Слободюк А.Б. | 95 |
| | Попов А.А. | 155 | | Смирнов Д.А. | 39 |
| | Попов И.С. | 148 | | Соколов М. Н. | 109 |
| | Попов М.П. | 89, 164 | | Солодовников С.Ф. | 135, 193 |
| | Попова В.Ф. | 175 | | Солодовникова З.А. | 135 |
| | Потемкин Д.И. | 35 | | Сотников А.В. | 51 |
| | Просвирин И.П. | 13 | | Станкус С.В. | 48, 129, 145, 151, 157, 184 |
| | Проскурина О.В. | 67 | | Стариков А.Ю. | 85, 114, 168 |
| | Проценко А.Н. | 59 | | Старых Р.В. | 147, 174, 182 |
| | Пряничников С.В. | 45 | | | |

- Стерхов Е.В. 121
- Столярова В.Л. 125, 133, 165, 169, 180
- Столярова С.Г. 49, 90, 109
- Стонкус О.А. 61
- Стручевская А.Ю. 110
- Суетин Д.В. 181
- Сунцов А.Ю. 71
- Супрун Е.А. 61
- Сурат Л.Л. 93, 119, 120
- Сухих А.С. 31, 76, 135, 139
- Сухих Т.С. 55, 62
- Сухов Б.Г. 50
- Сушкова Т.П. 185
- Сыроквашин М.М. 51
- Сысоев С.В. 141
- Сюрдо А.И. 28, 87
- Т**
- Табакарь Д.П. 44
- Табиева Е.Е. 111
- Талако Т.Л. 24
- Тарасенко М.С. 52
- Тарутина Л.Р. 112, 199
- Татауров М.В. 53
- Тафеенко В.А. 43
- Терещенко О.Е. 13
- Тимчук А.В. 169
- Титова В.Р. 113
- Титова С.Г. 45
- Тихонов А.Я. 22
- Ткаченко И.А. 138
- Тойкка А.М. 53
- Токарь Э.А. 138
- Трофимов Б.А. 50
- Трофимов Е.А. 85, 114, 168, 182
- Трубин С.В. 110
- Тряхов Д.Е. 183
- Тугова Е.А. 115
- Тютюник А.П. 28, 16, 72, 93, 119, 120
- У**
- Уазырханова Г.К. 111
- Уали А.С. 70, 187
- Уваров Н.Ф. 56, 77, 116
- Угожаев В.Д. 26
- Уголков В.Л. 98, 99, 175
- Удалова Т.А. 8, 24, 54
- Улантиков А.А. 55
- Улихин А.С. 56, 116
- Упоров С.А. 121
- Уралбеков Б. 91
- Уралбеков Б.М. 81
- Усольцева Л.О. 69
- Устинов Е.А. 126
- Уткин А.В. 17
- Ухина А.В. 34
- Ф**
- Фаттахова З.А. 117
- Федин В.П. 6, 56
- Федоренко А.Д. 106
- Федоров А.Ю. 177
- Федоров В.Е. 106, 107
- Федоров П.П. 127
- Федорова Е.А. 15
- Федосеева Ю.В. 49, 57, 64
- Федосова А.А. 49
- Филатов Е.Ю. 35, 158
- Филатова И.Ю. 51
- Фокин С.В. 13
- Фоменко Я.С. 109
- Фролова С.А. 187
- Х**
- Хайкина Е.Г. 193
- Хайрулин А.Р. 48, 184,
- Хайрулин Р.А. 129
- Ц**
- Цветов Н.С. 82, 118
- Цуканов Р.Р. 10
- Цыганкова А.Р. 158
- Ч**
- Чванова А.В. 119
- Чекунова К.А. 176
- Черепанов В.А. 80, 94
- Черкасова Н.Ю. 92
- Черногузова Д.С. 120
- Чернышев А.П. 152
- Черняйкин И.С. 153
- Четырин И.А. 61
- Чехова Г.Н. 102
- Чижик С.А. 164
- Чувилин А.Л. 39
- Чудакова М.В. 82
- Чупахина Т.И. 58, 83
- Чуракова А.А. 154
- Чусова Т.П. 137
- Чуфаров А.Ю. 93, 119, 120
- Ш**
- Шакирова О.Г. 59
- Шарафутдинов М.Р. 155
- Шевелюхина А.В. 185
- Шевченко В.Г. 60
- Шевченко В.С. 81, 179

| | | | | | |
|----------|---------------------|---------------|----------|-------------------|----------|
| | Шеин И.Р. | 33 | | Enjun Gao | 209 |
| | Шелепова Е.А. | 146 | | Eswaraiah Varrla | 210 |
| | Шелковников В.В. | 26 | f | Fainer N.I. | 218 |
| | Шелудченков А.А. | 102 | | Fedin V.P. | 216 |
| | Шелудякова Л.А. | 27, 37 | | Fedorov V.E. | 224 |
| | Шерстюк Д.П. | 168 | | Fang Di | 204 |
| | Шестаков В.А. | 186 | g | Gang Xiong | 225 |
| | Шефер К.И. | 61 | | Gayfulin Y.M. | 214 |
| | Шеховцов Н.А. | 62 | | Gorshkov D.V. | 211 |
| | Шилов А.Л. | 180 | | Grigorash D.Y. | 230 |
| | Шиндров А.А. | 63 | h | Hong Thai Nguyen | 224 |
| | Шлегель В.Н. | 145, 197 | | Hsiang-Chen Wang | 224 |
| | Шляпов Р.М. | 70, 187 | | | |
| | Шляхова Е.В. | 57, 64 | i | Igumenov I.K. | 211 |
| | Шубин Ю.В. | 102, 155 | | Ilyin I.Yu. | 232 |
| | Шугуров С.М. | 180 | k | Kai-Chun Li | 224 |
| Э | Эмурлаев К.И. | 65 | | Kalnyi D.B. | 231, 232 |
| | Эстемирова С.Х. | 121 | | Kapustin V.I. | 221 |
| Ю | Юданова Л.И. | 66 | | Karakovskaya K.I. | 223 |
| | Юдин И.Б. | 97 | | Khomyakov M.N. | 231 |
| | Юркштович Я.Н. | 162, 163 | | Kirienko V.V. | 207 |
| | Юровских Ю.Н. | 122 | | Klimov A.S. | 212 |
| | Юсенко К.В. | 15 | | Kokh K.A. | 212 |
| Я | Яковлева Г.Е. | 30 | | Kolosov V.Yu. | 213 |
| | Ямалетдинов Р.Д. | 101, 156, 188 | | Kosinova M.L. | 222 |
| | Ярмолич М.В. | 163 | | Kovalenko K.A. | 216 |
| | | | | Kovalenko N.A. | 230 |
| | | | | Krylov A.S. | 229 |
| | | | | Kurdakova S.V. | 230 |
| a | Aleksandrovsky A.S. | 229 | | | l |
| | Andreev O.V. | 229 | | Litvinova Y.M. | 214 |
| | Anikeeva V.E. | 219 | | Lixin You | 225 |
| | Arkhipov S.G. | 208 | | Losev E.A. | 208 |
| | Artemkina S.B. | 224 | | Lysova A.A. | 216 |
| | Atuchin V.V. | 212, 229 | m | M.-K. Han | 136 |
| | Azarapin N.O. | 229 | | Maximov N.G. | 229 |
| b | Babailov S.P. | 203 | | Merenkov I.S. | 221 |
| | Bahadur A.M. | 212 | | Milekhin I.A. | 195 |
| | Baigang An | 204 | | Ming-Yen Lu | 224 |
| | Baklanov M. R. | 205 | | Mironov Y.V. | 214 |
| | Basova T.V. | 206 | | Molokeev M.S. | 229 |
| | Basu B. | 222 | | Morozova N.B. | 231 |
| | Bhaskar N. | 222 | | Mukherjee S. | 212 |
| | Bloshkin A.A. | 207 | n | Mukherjee S. | 229 |
| | Boldyrev K.N. | 219 | | Nenashev A.V. | 207 |
| | Bonegardt D.V. | 232 | | Nguyen T.T. | 208 |
| d | Dorovskikh S.I. | 231 | | Nikolaeva N.S. | 217 |
| | Dvurechenskii A.V. | 207 | | | |
| | Dybtsev D.N. | 216 | | | |
| e | | | | | |

| | | | | | |
|----------------|-----------------|-----|----------|-------------------|-----|
| o, p, q | Oreshonkov A.S. | 229 | v | Verevkin S.P. | 191 |
| | Plehanov A.G. | 218 | | Vikulova E.S. | 223 |
| | Qu Ya. | 203 | | Vorotilov K. A. | 205 |
| r | | | x | | |
| | Rahaman M. | 195 | | Xiaoxu Tan | 220 |
| | Rychkov D.A. | 208 | | Xin Gu | 204 |
| s | | | | Xudong Luo | 215 |
| | S.-J. Kim. | 136 | y | | |
| | Samsonenko D.G. | 216 | | Yaguang Sun | 225 |
| | Sangaa D. | 24 | | Yakimov A.I. | 207 |
| | Semenova O.I. | 219 | | Yuanxing FANG | 226 |
| | Shaoyan Wang | 220 | | Yude Yu | 227 |
| | Shayapov V.R. | 221 | z | | |
| | Shestakov N.P. | 229 | | Zahn D.R.T. | 195 |
| | Shih-Wei Feng | 224 | | Zakharchenko K.V. | 221 |
| | Shiming Hu | 227 | | Zapolotskiy E.N. | 203 |
| | Stabnikov P.A. | 203 | | Zhang Jing | 205 |
| | Sulyaeva V.S. | 222 | | Zherikova K.V. | 228 |
| u | | | | Zinovieva A.F. | 207 |
| | Uspenskaya I.A. | 230 | | Zinovyev V.A. | 207 |

Научное издание

**13-й СИМПОЗИУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ
ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
РОССИЙСКО-КИТАЙСКИЙ СЕМИНАР
«Advance Materials and Structures»**

Сборник тезисов докладов

Ответственный за выпуск
к.х.н. Людмила Николаевна Зеленина

Техническое редактирование и верстка
Миронова Г.Н.

Подписано к печати и в свет 20.10.2020.
Формат 60×84/8.
Гарнитура «Times New Roman». Печ. л. 30,2. Уч.-изд. л. 30,7.
Тираж 200 экз.