РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УрО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022» и XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

10-13 октября 2022 г.

Екатеринбург • 2022

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УрО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022»
и
XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

10-13 октября 2022 г.

г. Екатеринбург
2022 год

УДК 544.2:544.3:546.05

Редакционная коллегия:
М.В. Кузнецов, А.Н. Еняшин, Е.В. Поляков,
Т.А. Денисова, Е.А. Богданова, В.Л. Кожевников
Рецензенты:
член-корреспондент РАН, профессор В.Г. Бамбуров,
д.х.н. О.В. Бушкова, д.х.н. В.Н. Красильников

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022» И XIV СИМПОЗИУМ «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ». - материалы XII-й Всероссийской конференции/Екатеринбург. - ИХТТ УрО РАН. Издательство «ДжиЛайм» ООО - 2022. – 452 с.

Сборник трудов содержит представительную выборку результатов отечественных исследований последних лет в области химии твёрдого тела, синтеза и физикохимии функциональных материалов. Тематический круг рассмотренных вопросов включает химические проблемы материалов для получения и преобразования энергии, синтез неорганических функциональных материалов, методы моделирования свойств функциональных материалов. В сборнике отражены итоги традиционного XIV Симпозиума «Термодинамика и материаловедение» по направлениям: синтез и аттестация перспективных веществ и материалов; фазовые равновесия; приборы и техника термодинамических исследований. Приведённые материалы адресованы учёным – специалистам в области химии и наук о материалах, инженерам, аспирантам и студентам университетов химического профиля, инженерно-техническим работникам химико-металлургического, энергетического и ядерно-химического профиля.

*

Конференции по химии твёрдого тела ведут своё начало с декабря 1973 года - даты проведения конференции молодых учёных и специалистов СССР «Физика и химия твёрдого тела» в г.Свердловске (ныне г.Екатеринбурге). Настоящая конференция является 12-й по этому направлению и приурочена к 90-летию со дня основания Института химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук.

© ИХТТ УрО РАН
© М.В. Кузнецов

ISBN 978-5-905545-32-0

Программный комитет:

Альмяшева О.В., д.х.н. СПбГЭТУ "ЛЭТИ" (Санкт-Петербург)
Бамбуров В.Г., чл.-корр. РАН, ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Бушкова О.В., д.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Васильева И.В., д.х.н., ИНХ СО РАН (Новосибирск)
Гельфонд Н.В., д.х.н., ИНХ СО РАН (Новосибирск)
Денисова Т.А., д.х.н. ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Дерябина А.В., к.и.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Еняшин А.Н., к.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Леонидов И.А., к.х.н., ИХТТ УрО РАН (Екатеринбург)
Марков В.Ф., д.х.н., УрФУ (Екатеринбург)
Ремпель А.А., академик, ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург)
Титова С.Г., д.х.н., ИМЕТ УрО РАН (Екатеринбург)
Черепанов В.А., д.х.н., УрФУ (Екатеринбург)

Состав организационного комитета:

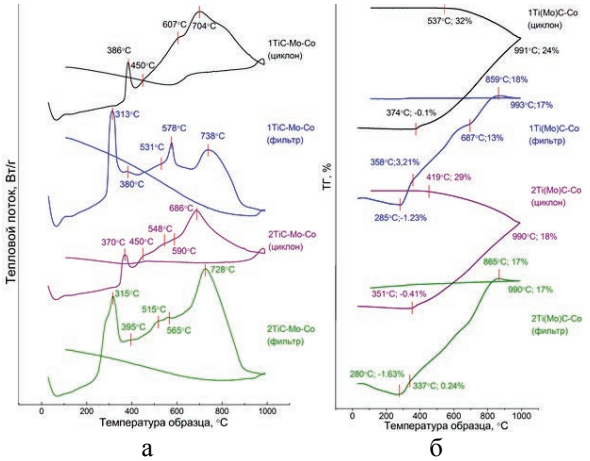
Альмяшева О.В., СПбГЭТУ "ЛЭТИ", д.х.н.
Бамбуров В.Г., ИХТТ УрО РАН, чл.-корр. РАН
Болдырев В.В., ИХКГ СО РАН, академик
Бушкова О.В., ИХТТ УрО РАН, д.х.н.
Гавричев К.С., ИОНХ РАН, д.х.н.
Гнеденков С.В., ИХ ДВО РАН, чл.-корр. РАН
Гудилин Е.А., МГУ, чл.-корр. РАН
Гусаров В.В., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, чл.-корр. РАН
Дыбцев Д.Н., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Зайков Ю.П., ИВТЭ УрО РАН, д.х.н.
Зверева И.А., СПбГУ, д.х.н.
Морозова Н.Б., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Наумов Н.Г., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Немудрый А.П., ИХТТМ СО РАН, чл.-корр. РАН
Окотруб А.В., ИНХ СО РАН, д.ф.-м.н.
Ремпель А.А. , ИМЕТ УрО РАН, академик
Русанов А.И. , СПбГУ, академик
Станкус С.В., ИТ СО РАН, д.ф.-м.н.
Столярова В.Л., СПбГУ, чл.-корр. РАН
Тойкка А.М., СПбГУ, д.х.н.
Успенская И.А. , МГУ, д.х.н.
Федин В.П., ИНХ СО РАН, чл.-корр. РАН
Хайкина Е.Г., БИП СО РАН, д.х.н.
Шевченко В.Я. , ИХС РАН, академик
Шубин Ю.В., ИНХ СО РАН, д.х.н.
Ярославцев А.Б., ИОНХ РАН, академик

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРА- И НАНО-ДИСПЕРСНЫХ СТРУКТУР «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И ВАНАДИЯ

Ю.А. Авдеева, И.В. Лужкова, Р.Ф. Самигуллина, А.Н. Ермаков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская. 91, Екатеринбург, 620990

Термическое поведение ультрадисперсных и нанокристаллических структур «ядро-оболочка» на основе тугоплавких соединений Ti и V изучалось в рамках ТГ/ДСК-исследований в воздушной атмосфере.

На Рис. 1 представлены типичные ТГ/ДСК-кривые для высокодисперсных частиц TiC – Mo – Co. По результатам проведенных экспериментов можно сказать, что окисление ультрадисперсных и нанокристаллических структур «ядро-оболочка» носит постадийный характер от периферии к центру зерен.



а б

Рисунок. ДСК- (а) и ТГА-кривые (б) различных фракций частиц TiC-Mo-Co.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: Синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Cu-Te

Г.Р. Акманова[1], Р.А. Якшибаев[1], Н.Н. Биккулова[2],
Д.И. Сафаргалиев[2], А.Р. Курбангулов[2]
[1]*Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076*
[2]*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, просп. Ленина, 49, Стерлитамак,453103*

В работе представлены результаты исследований фазовой диаграммы системы Cu–Te, микроструктуры, кристаллической структуры и фазовых переходов теллуридов меди $Cu_{2-x}Te$ ($0 \le x \le 0,3$), полученные на основе методов кулонометрического титрования, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (совместно с термогравиметрией (ТГ)), рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. По результатам кулонометрического титрования и рентгеноструктурного анализа уточнена фазовая диаграмма системы Cu–Te в интервале температур 593–673 К. На Рис. 1 представлена кривая кулонометрического титрования для ячейки Cu | CuBr | $Cu_{2-x}Te$

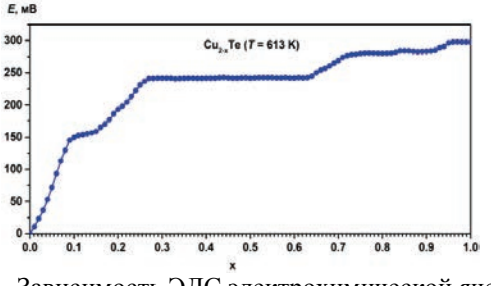
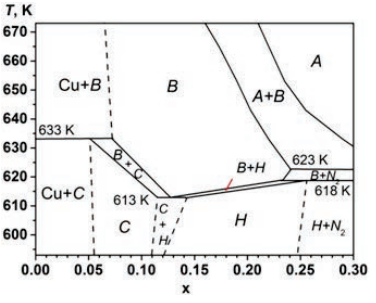


Рисунок 1. Зависимость ЭДС электрохимической ячейки Cu | CuBr | $Cu_{2-x}Te$ от состава при температуре 613 К

при температуре 613 К. Для повышения точности определения межфазных границ получены температурные зависимости ЭДС ячейки $E = f(T)$ при фиксированных составах в интервале температур 593–673 К. Фазовая диаграмма теллурида меди (Рис. 2), построенная в разрезе «температура-состав» при 593–673 К, является довольно сложной, так как в небольшой области температур и составов можно выделить несколько изотерм трехфазного равновесия, сопряженных с перитектоидными и эвтектоидными реакциями. На диаграмме области *A*, *B*, *C* и *H* соответствуют однофазным состояниям, области *A*+*B*, *B*+*C*,

C+H, B+H, $B+N_2$ и $H+N_2$ представляют собой смеси соседних однофазных состояний. Фазовые переходы при температурах 613, 618, 623 и 633 К находятся в хорошем согласии с результатами рентгеноструктурных, калориметрических измерений и соответствуют полиморфным превращениям системы Cu–Te.



Фаза	Пр. группа	Параметры решетки
A	*Fm-3m*	a = 6,04 Å, α = β = γ = 90°
B	*P6/mmm*	a = 4,27 Å, c = 7,37 Å (a = 12,67 Å, c = 21,59 Å), α = β = 90°, γ = 120°
C	*P3m1*	a = 8,37 Å, c = 21,60 Å, α = β = 90°, γ = 120°
H	*P3m1*	a = 8,37 Å, c = 7,24 Å (a = 8,49 Å, c = 21,74 Å), α = β = 90°, γ = 120°
N_2	*Pmmm*	a = 3,99 Å, b = 19.74 Å, c = 11,96 Å, α = β = γ = 90°

Рисунок 2. Фрагмент фазовой диаграммы системы Cu–Te в области составов $Cu_{2-x}Te$ ($0 \le x \le 0,3$) и в интервале температур 593–673 К

ДСК измерения и рентгеноструктурные съемки проводились на образцах теллуридов меди нестехиометрического состава $Cu_{1,96}Te$, $Cu_{1,85}Te$, $Cu_{1,80}Te$ и $Cu_{1,75}Te$. Микроструктурный и рентгенофазовый анализ показал, что соединения $Cu_{1,96}Te$, $Cu_{1,85}Te$, $Cu_{1,80}Te$, $Cu_{1,75}Te$ при комнатной температуре являются однофазными и индицируются в гексагональной ($Cu_{1,85}Te$, $Cu_{1,80}Te$, $Cu_{1,75}Te$) и орторомбической ($Cu_{1,96}Te$) фазах.

ДСК и ТГ анализ показал, что фазовые переходы в указанных составах в интервале температур 303–875 К являются обратимыми. Фазовые переходы при температурах ~ 395, 458, 538, 578 и 630 К, определенные по рентгеноструктурным исследованиям для теллурида меди $Cu_{1,96}Te$, согласуются как с результатами ДСК измерений, так и с фазовой диаграммой (Рис. 2). Аналогичные исследования проведены для составов $Cu_{1,85}Te$, $Cu_{1,80}Te$, $Cu_{1,75}Te$. Согласно фазовой диаграмме, теллуриды меди нестехиометрических составов $Cu_{1,96}Te$, $Cu_{1,85}Te$ и $Cu_{1,80}Te$ в интервале температур 593–653 К являются однофазными, а состав $Cu_{1,75}Te$ – двухфазным.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта в форме субсидии в области науки из бюджета Республики Башкортостан (№*210/5-21).

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЙ-МАГНИЕВОГО ФОСФАТА

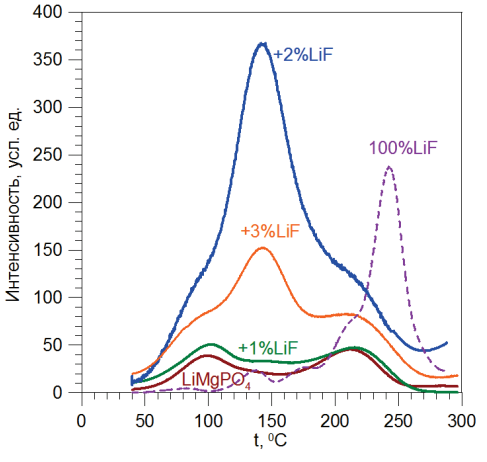
Д.А. Акулов [1], М.О. Калинкин [1], О.И. Гырдасова [1], Р.М. Абашев [2], А.И. Сюрдо [2], Н.И. Медведева [1], Д.Г. Келлерман [1]

[1]ИХТТ УрО РАН, 620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д.91

[2]ИФМ УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской, д. 18

Литий-магниевый фосфат $LiMgPO_4$ относится к классу оливинов и благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн, химической и термической стабильности является перспективной матрицей для создания материалов для оптической дозиметрии.

В данной работе исследовались возможности усиления термолюминесцентных свойств $LiMgPO_4$ путем дополнительного отжига фосфата в присутствии легкоплавкой фазы фторида лития. Для данных образцов были проведены измерения термолюминесцентных свойств. [Рисунок]



Обнаружено значительное усиление сигнала ТСЛ. Показано, что оно вызвано не улучшением межзеренных контактов, а вхождением фтора в решетку фосфата. Для нахождения предпочтительных позиций фтора в $LiMgPO_4$ и структурных искажений, вызванных гетеровалентным замещением, проведены квантово-химические расчеты. Проведенные расчеты продемонстрировали, что атом фтора в литиевых фосфатах располагается вблизи лития и не входит в кластер PO_4. Анализ кривых свечения доказал, что усиление ТСЛ в $LiMgPO_4$ является результатом фторирования, а не присутствия в образце аморфного фторида лития.

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИТИЯ С АЗОТ-ДОПИРОВАННЫМ MoS_2

В.А. Алексеев[1,2]
[1]*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*
[2]*Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, д.2, 630090, г. Новосибирск, Россия*

Сульфид молибдена (MoS_2) – широко известный графитоподобный материал, находящий применение в литий-ионных батарейках. Современные синтетические возможности позволяют получить не только чистый сульфид молибдена, но и его допированные производные. Так бомбардировка атомами азота или восстановление в атмосфере аммиака позволяют получить азот-допированный монослой MoS_2 [1]. Изменения электронных свойств, изменения поведения атомов лития над таким образцом при допировании азотом вызывают интерес, поскольку влияют на электрохимическую производительность. Целью данной работы

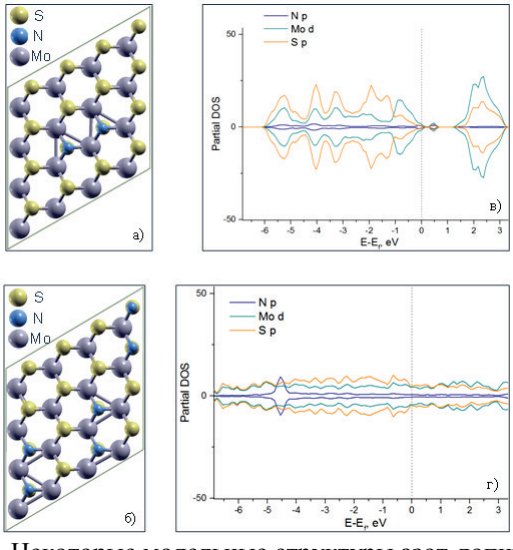


Рисунок 1. Некоторые модельные структуры азот-допированного сульфида молибдена (а, б) и соответствующие им парциальные плотности состояний (в, г).

является квантово-химическое исследование допированного азотом монослоя MoS_2, выявление структурных особенностей взаимодействия лития с монослоем, влияния азота на электронные свойства.

В работе для описания систем использовалась программа Quantum ESPRESSO, в основе которой лежит формализм плоских волн. Все структуры моделировались в суперячейке монослоя MoS_2 4×4×1, геометрия всех структур была оптимизирована.

Допированный монослой может иметь разную энергетику в зависимости от полученной конфигурации. Для оценки стабильности моделируемого монослоя MoS_2 были рассчитаны: 1) энергии образования вакансий серы; 2) энергии связи атомов азота с дефектными структурами MoS_2; 3) разница второй и первой величины – энергетический выигрыш при замене атома серы на азот. Такие энергии были посчитаны для серии допированных структур сульфида молибдена с различными концентрациями атомов азота на поверхности. Положительные значения энергетического выигрыша при замещении серы на азот свидетельствует о возможности протекания процесса допирования.

Для каждой рассмотренной структуры были построены парциальные плотности состояний. При малых концентрациях азот выступает в качестве p-допанта. При увеличении концентрации атомов азота, электронная структура материала приобретает металлический характер.

Для изучения применимости допированного сульфида молибдена в электрохимических ячейках изучали адсорбцию лития на поверхности материала. Атомы азота создают дополнительные сайты адсорбции по сравнению с чистым MoS_2. Рассчитанная энергия связи лития с азотом зависит от типа координации, но превосходит энергию связи лития с чистым MoS_2 и варьируется около 4 eV. Модельные расчеты показали, что при насыщении допированного монослоя $MoS_{1.6}N_{0.4}$ атомами лития до концентрации ~$Li_{0.8}MoS_{1.6}N_{0.4}$, наблюдается конверсия – восстановление Mo и образование Li_2S.

В результате работы стало ясно, что появление атомов азота в структуре MoS_2 увеличивает электрическую проводимость монослоя, что благоприятно влияет на работу в электрохимической ячейке. Однако атомы азота повышают химическую активность MoS_2, из-за чего конверсия происходит при меньших по сравнению с чистым MoS_2 концентрациях лития, что может привести к деградации материала и нестабильной циклической работе.

1. Le K. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 37. P. 44427–44439.
2. Giannozzi P. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 39. P. 395502.

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ: НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

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

В работе показана решающая роль строения предзародышевых кластеров и размера критических зародышей различного строения на механизм формирования нанокристаллов, их структуру и характер распределения частиц по размерам в условиях «мягкой химии». Предложен механизм нуклеации в конденсированных средах путём агрегации метастабильных малых кристаллических кластеров с последующей аккомодационной перестройкой внутри агрегата. Анализируются процессы зародышеобразования, для которых не применима классическая термодинамическая модель критического зародыша.

На основе сравнительного анализа процессов формирования нанокристаллических частиц ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, Cr_2O_3 при дегидратации гидроксидов в гидротермальных условиях выявлено, что основным условием, определяющим быстрое формирование оксидных наночастиц с узким распределением по размерам, является наличие генетической преемственности структуры вещества в предзародышевом состоянии и образующихся нанокристаллов, включая промежуточные соединения.

Рассмотрена возможность формирование оксидных наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» при дегидратации соосажденных гидроксидов переменного состава в гидротермальных условиях. Образование таких структур является следствием кардинального изменения пределов смесимости компонентов при переходе от квазидвумерных слоёв переменного состава к трёхмерным структурам с перераспределением компонентов между объёмной фазой и квазидвумерной неавтономной (поверхностной) фазой - аморфным поверхностным слоем конечной толщины, формирующимся в оксидной наночастице. Показано, что образовавшийся слой препятствует перекристаллизационному росту наночастиц.

Предложен механизм формирования сложных оксидов с перовскито- и шпинелеподобной структурой в гидротермальных

условиях. На примере фазообразования в системах $MgO-Fe_2O_3-H_2O$, $CoO-Fe_2O_3-H_2O$, $Y_2O_3-Fe_2O_3-H_2O$, показано, что решающее влияние на скорость формирования сложных оксидов в условиях «мягкой химии» оказывает структурная преемственность между исходным состоянием реакционной системы и конечным продуктом, и наличие пространственного сопряжения реагентов.

Предложена физико-химическая модель, позволяющая теоретически прогнозировать особенности структуры и морфологии продуктов фазообразования в нанокомпозитах типа «реакционная среда – наноразмерные гетерофазные включения». Теоретически описано и экспериментально подтверждено влияние пространственных ограничений в реакционной системе, на структуру и морфологию образующихся в условиях «мягкой химии» оксидных наночастиц.

ДВИЖЕНИЕ ЖИДКОГО ЗОЛОТА В ПОРИСТЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ТЕЛАХ

А.М. Амдур[1], С.А. Федоров[1,2]
[1]*ФГБОУ ВО «УГГУ», ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144*
[2]*ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016*

Основная проблема утилизации золота из техногенных минеральных материалов заключается в том, что существенная доля его частиц имеет размеры менее 10 мкм [1,2]. Чтобы извлечь микродисперсные частицы Au, их необходимо укрупнить. Это возможно только в процессе нагрева и плавления.

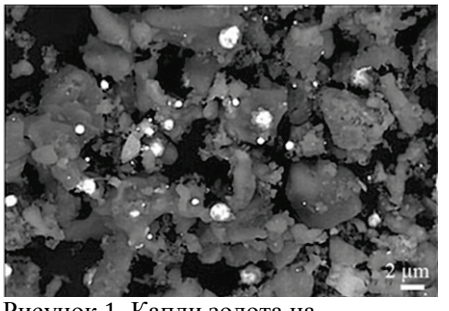


Рисунок 1. Капли золота на поверхности пористого минерального материала после нагрева до температуры 1100°С. Снимок сделан в режиме BSE.

Экспериментально установлено (Рис. 1), что после нагрева золотосодержащего силикатно-карбонатного материала до температуры 1100°С на его поверхности образуются капельки Au правильной сферической формы. Возможной причиной такого эффекта является термокапиллярное движение: поскольку поверхностное натяжение золота падает с ростом температуры, то в процессе нагрева в соответствии с уравнением Лапласа возникает разность капиллярных давлений ΔP на торцах столбика жидкого золота в поре. Термокапиллярное движение возможно только в процессе нагрева капель жидкости. Чтобы обосновать возможность термокапиллярного движения дисперсных капель золота, надо определить перепад температуры ΔT на торцах теплопроводных капель при нагреве. Сделать это экспериментально и выявить влияние на ΔT различных факторов крайне затруднительно. Поэтому была предложена модель нагрева дисперсной частицы золота, помещенной в среду с определенными свойствами, расчеты по которой проводили численными методами с помощью пакета Matlab.

Основные модельные подходы и анализ результатов, полученных при нагреве одной частицы золота, приведены в [3]. В настоящей работе модель

расширена: рассмотрен нагрев ансамбля частиц и нагрев капель золота в зависимости от размера в различных средах.

Частицы золота правильной сферической формы помещались в различные среды. В программу вводились плотность золота и среды, их удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности. В качестве моделей взяты среды, близкие по свойствам к пириту и кальциту. Нагрев производился до 1050-1100ºС. Рассчитывались температуры на поверхности частиц, направления теплового потока (стрелки на рисунке 2) и температурные поля в среде и частицах (линии на Рисунке 2).

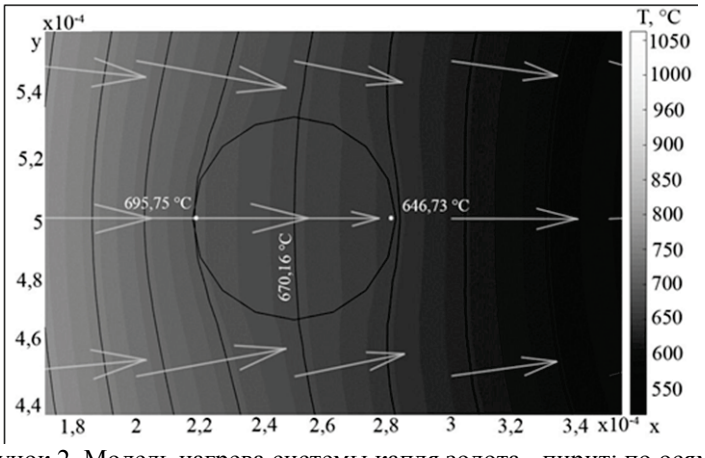


Рисунок 2. Модель нагрева системы капля золота - пирит: по осям X и Y отложены линейные размеры системы, 10^{-4} м, вертикальная шкала – температура T, °C, стрелки – направление теплового потока. Радиус капли золота 32.5 мкм, среда - квадрат со стороной 10^{-3} м.

Коэффициент теплопроводности среды со свойствами пирита намного больше, чем у среды со свойствами кальцита. Последнее сильно отражается на параметрах нагрева частиц золота. В пирите максимальное значение перепада температур превышает 50ºС, среднее значение около 20ºС. В кальците перепад температур максимум 4ºС, а среднее значение около 1ºС. Однако, время существования ΔT в кальците на 2 порядка выше (10^{-3} с).

Влияние размера частиц золота. Условия расчетов: среда со свойствами кальцита квадратной формы со стороной 1 000 мкм. При увеличении радиуса частицы золота с 10 до 100 мкм, перепад температуры ΔT увеличивается практически в 5 раз.

Нагрев нескольких частиц золота радиусом 10 мкм, находящихся в среде со свойствами пирита. Присутствие ансамбля частиц меняет распределение температуры и направление тепловых потоков, как в самих частицах, так и в среде. Это сказывается на динамике нагрева отдельных частиц золота, в частности, на ΔT.

На основании расчетных данных о величинах перепада температуры, полученных в результате моделирования, оценивалась скорость движения дисперсных капель золота V по уравнению [3]:

$$V = R\cdot(d\sigma/dT)\cdot\cos\theta\cdot\Delta T / (4\cdot\mu\cdot l),$$

где R – радиус капилляра; $d\sigma/dT$ – температурный коэффициент поверхностного натяжения; θ – угол смачивания, ΔT – разность температур на менисках, μ – вязкость золота, l – длина столбика жидкости в капилляре.

Скорости движения капель изменяются от 1.3 до 5.3 мм/с и определяются в основном перепадом температур на менисках, который в среде с заданными свойствами зависит от размера самих капель.

Вероятность соприкосновения капель и последующая коагуляция при низком содержании золота в рудных материалах мала из-за значительных расстояний между частицами золота. Это подтверждают опыты на модельных образцах: капли золота, выделившиеся на поверхности, имели размеры исходных частиц, то есть их укрупнение не произошло.

Таким образом, в процессе нагрева внешним источником жидкие капельки золота движутся к поверхности твердого тела по порам под действием термокапиллярного давления, так как в период нагрева имеет место перепад температуры по их сечению, который зависит от теплофизических свойств вмещающего материала, размера частиц и других факторов.

Исследование подготовлено в рамках выполнения государственного задания № 075-03-2022-401 от 12.01.2022 «Разработка и эколого-экономическое обоснование технологии рекультивации нарушенных горно-металлургическим комплексом земель на основе мелиорантов и удобрений нового типа» для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет».

1. Шамрай Е.И. и др. // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии: Пятая Всероссийская научная конференция с международным участием: сборник докладов. Благовещенск: ИГиП ДВО РАН, 2018. Т. 2. С. 31-34.

2. Александрова Т.Н., Литвинова Н.М., Богомяков Р.В. // ГИАБ. 2011. № 2. С. 505-512.

3. Амдур А.М., Ватолин Н.А., Федоров С.А., Матушкина А.Н. // ДАН. 2015. Т. 465, № 3. С. 307–309.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С СИЛЬНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ КОРРЕЛЯЦИЯМИ

В.И. Анисимов
ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской,18, Екатеринбург, 620108

Проанализированы возможности и ограничения методов, основанных на приближении функционала электронной плотности (DFT). Показано, что эти методы не позволяют корректно воспроизвести структурные характеристики, ширину запрещенной щели, оптические и магнитные свойства для систем, содержащих атомы с локализованными орбиталями с сильным кулоновским и обменным взаимодействием. Для описания аномальных свойств материалов с сильными электронными корреляциями разработаны методы DFT+U [1] и DFT+DMFT [2]. Метод DFT+U основан на введении параметра Хаббарда U, учитывающего эффект кулоновского отталкивания электронов на узле. Метод позволяет учесть эффекты сильной электронной корреляции для полупроводниковых и изоляторных соединений s, p, d и f элементов с дальним магнитным порядком (оксиды переходных металлов, редкоземельные ионы, и др. соединения с узкими зонами). Метод DFT+DMFT основан на объединении метода функционала электронной плотности (DFT) с теорией динамического среднего поля (DMFT) и разработан для учета умеренных и сильных электронных корреляций. Различные магнитные, электронные и структурные свойства соединений d и f элементов с зонами любой ширины могут быть хорошо описаны как в парамагнитной так и в магнитоупорядоченной фазах при конечных температурах. Методы реализованы в пакете программ AMULET http://amulet-code.org.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-12-00012).

1. Anisimov V.I., Zaanen J., Andersen O.K. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 943.
2. Anisimov V.I., Poteryaev A.I., Korotin M.A. et al. // J. Phys. Cond. Matter. 1997. V. 9. P. 7359.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ ЦИРКОНИЯ И БОРАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ж.Г. Базарова[1,2], Ю.Л. Тушинова[1,2], Б.Г. Базаров[1,2],
С.Г. Доржиева[1], А.В. Логвинова[1,2], А.К. Субанаков[1,2]
[1]БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670041
[2]Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000

Одной из задач материаловедов является поиск новых перспективных функциональных материалов. Поиск путей создания функциональных материалов осуществляется по двум основным направлениям: исследование многокомпонентных систем и использование приёмов модифицирования. В этом отношении перспективными являются сложные кислородные соединения переходных элементов. Многие из них обладают нелинейно-оптическими, пьезоэлектрическими и люминесцентными свойствами. Для создания чувствительных температурных сенсоров, термических конденсаторов перспективны соединения, проявляющие отрицательное тепловое расширение. Благодаря широким возможностям варьирования элементного и количественного составов, сложнооксидные соединения молибдатов разновалентных элементов являются удобными модельными объектами для установления взаимосвязей в ряду «состав-структура-свойства».

В связи с этим нами исследованы сложные молибдаты, образующиеся в системах M_2O-ZrO_2-R_2O_3-MoO_3 (M = K-Tl), R - трёхвалентные металлы. В двойных системах $R_2(MoO_4)_3$ - $Zr(MoO_4)_2$, ограничивающих тройные солевые системы M_2MoO_4-$R_2(MoO_4)_3$-$Zr(MoO_4)_2$, R – редкоземельные металлы, методом твёрдофазной реакции установлено образование новых двойных молибдатов $Ln_2Zr_3(MoO_4)_3$ (Ln=La-Tb) (в мольном отношении 1:3), $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$ (Ln=Sm-Ho,Y) (1:2), $Ln_2Zr(MoO_4)_5$ (Ln=Tb-Lu) (1:1); в тройных солевых системах установлено образование тройных молибдатов различных составов и структур в зависимости от природы одно-трёхзарядных катионов: $M_5RZr(MoO_4)_6$ – S_1 (5:1:2), $MRZr_{0.5}(MoO_4)_5$ - S_2 (1:1:1) и $M_2RZr_2(MoO_4)_{6.5}$ - S_3 (2:1:4) [1-5].

Строение двойных и тройных молибдатов, за исключением некоторых, например, 1:1:1 и 2:1:4, определены на монокристаллах.

Соединения кристаллизуются в семи различных структурных типах (Табл.).

Таблица. Основные структурные типы двойных и тройных цирконий-содержащих молибдатов одно-трёхвалентных металлов.

Двойные молибдаты	Структурный тип, пр.гр.
1. $Ln_2Zr_3(MoO_4)_9$	$Nd_2Zr_3(MoO_4)_9$, R3-c, Z=6
2. $Ln_2Zr_2(MoO_4)_7$	$Ho_2Zr_2(MoO_4)_7$, C2/c, Z=4
3. $Ln_2Zr\ (MoO_4)_5$	$Er_2Zr\ (MoO_4)_5$, $Cmc2_1$
Тройные молибдаты	Структурный тип, пр.гр.
1. $Rb_5LnZr(MoO_4)_6$, Ln=Ce-Lu; $K_5RZr(MoO_4)_6$, R=Dy-Lu,Y,Bi	$K_5InHf(MoO_4)_6$, R3-c, Z=6
2. $Rb_5(Ag_{1/3}Zr_{5/3})(MoO_4)_6$	$K_5Mg_{0.5}Zr_{1.5}(MoO_4)_6$, R3c, Z=6
3. $CsRZr_{0.5}(MoO_4)_3$, R=Al,Cr,Fe,Ga,In,Sc	$CsFeZr_{0.5}(MoO_4)_3$, $R\bar{3}$, Z=6
4. $M_5RZr(MoO_4)_6$, M=Rb,Tl; R=Al,Cr,Fe; $Cs_5RZr(MoO_4)_6$, R=Al,Cr,Fe,Ga,In,Sc;	$Rb_5FeHf(MoO_4)_6$; $P6_3$, Z=2

Определены физико-химические, кристаллографические, термические и электрические характеристики представителей каждой группы соединений.

При анализе взаимосвязи «состав-структура-свойства» у отдельных исследованных соединений выявлена особенность СИП-СЭ (суперионный проводник-сегнетоэлектрик) и отрицательный коэффициент термического расширения. Предположено, что эта особенность обусловлена разупорядочением и «расщеплением» структурных позиций, а также наличием системы каналов, пронизывающих структурные полиэдры.

Синтезированы и изучены термолюминесцентные свойства боратов двухвалентных металлов, активированных ионами Eu^{3+}, Mn^{2+}, Tb^{3+}, Mg^{2+} и Dy^{3+}. Выявлены зависимости выхода термолюминесценции от типа и концентрации активатора, времени воздействия облучателя; определены оптимальные концентрации активаторов, обеспечивающие максимальную яркость свечения. Наиболее значимый результат получен в случае бората кальция, допированного диспрозием, и установлено, что на кривой термического высвечивания при $t \sim 190^oC$ наблюдается одиночный термолюминесцентный пик с интенсивностью, превышающей интенсивность свечения эталона ТЛД-580 в 2 раза. Это свидетельствует о перспективности использования бората кальция в качестве основы термолюминесцентного датчика для дозиметрии ионизирующего излучения.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект №273-2021-008) и при частичной поддержке проектов РФФИ (№№ 18-03-00557а, 18-08-00799).

1. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. // Научное обозрение. 2016. № 5. С. 150-165.

2. Bazarov B.G., Bazarova J.G., Tushinova Yu.L. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 701. P. 750-753.

3. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Доржиева С.Г. // Изв. РАН. Серия химическая. 2017. № 4. С. 587-592.

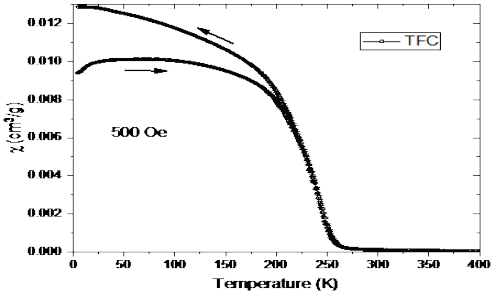
4. Bazarov B.G., Logvinova A.V., Bazarova J.G. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 741. P. 834-839.

5. Базарова Ж.Г., Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г. и др. // Изв. Вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 2. С. 19-28.

РОЛЬ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ Sr_2MnSbO_6 И Ca_2MnSbO_6

Г.В. Базуев[1], А.П. Тютюнник[1], О.И. Гырдасова[1], А.В. Королев[2]
[1]*ИХТТ УрО РАН Первомайская 91, Екатеринбург, 620990*
[2]*ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108*

В настоящее время остро стоит проблема получения новых материалов различного функционального назначения. К решению разнообразных вопросов материаловедения привлечено внимание специалистов различных направлений, в том числе химиков и физиков. Среди химических соединений, образованных металлами с кислородом, большую роль играют оксидные соединения, такие как шпинели и перовскиты. Большое внимание к перовскитам, простейший состав которых соответствует формуле ABO_3, обусловлено широким разнообразием физико-химических свойств, присущих данной группе сложных оксидов. Перспективы создания новых веществ с магнитными, транспортными, оптическими, каталитическими и многими другими свойствами обусловлены исключительной возможностью получения на базе перовскитов многочисленных замещенных составов. Наряду с перовскитами состава ABO_3 в последние годы значительно повысился интерес к двойным $A_2BB`O_6$ и тройным $A_3BB`B``O_9$ перовскитам, в которых в октаэдрических позициях находятся 2 или 3 катиона других элементов. Введение дополнительных катионов в *B*-подрешетку соединения облегчает электронный обмен между катионами, придает этим веществам повышенную проводимость, повышенные каталитические свойства, а при их упорядоченном расположении - ферри- или ферромагнитные свойства. К таким соединениям относятся манганиты, среди которых в последнее время выделены сложные многоэлементные оксиды типа $A_3B_2B`O_9$, $A_4BB``O_{12}$.



В данной работе состав манганитов A_2MnSbO_6 (A = Ca, Sr) модифицируется по методу электронного допирования La с

применением метода химических замещений, что позволяет направленно менять кристаллическую структуру и магнитные характеристики образовавшихся на их основе новых соединений или твердых растворов. На рисунке показан результат модифицирования перовскита Ca_2MnSbO_6 путем частичного замещения *Ca* на *La*, и части *Sb* на дополнительный *Mn*, в результате которой образовавшийся продукт $Ca_{1.5}La_{0.5}Mn_{1.5}Sb_{0.5}O_6$ приобретает ферромагнитные свойства с T_C =250 K.

РОЛЬ МЕДИ В АКТИВАЦИИ CO И O_2 НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КЛАСТЕРЕ $Cu@Au_{14}(SCH_3)_{13}$: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT

П.С. Бандурист, Д.А. Пичугина
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

Активное развитие промышленности, а также массовое распространение транспортных средств, использующих энергию сгорания различных нефтепродуктов, ставит перед современным научно-техническим обществом актуальную задачу по разработке каталитических систем для эффективного дожига CO. Установлено [1], что в этой реакции наночастицы золота размером 1-2 нм [2] проявляют высокую каталитическую активность при невысоких температурах. Одним из способов получения наночастиц со строгим распределением по размеру является их стабилизация лигандами, в частности тиолатными.

Изучению каталитических свойств кластеров золота, стабилизированных тиолатными лигандами, в окислении CO посвящены работы [3-5]. Направлением улучшения свойств данных композитов является допирование вторым металлом, например медью [6]. В докладе будут представлены результаты изучения влияния меди на каталитические свойства $Au_{15}(SCH_3)_{13}$ в окислении CO. Исследование было проведено квантово-химическим методом функционала плотности, функционал PBE с полным электронным базисом в программе «Природа».

Была рассчитана структура и энергии кластера $Au_{15}(SCH_3)_{13}$ и возможные биметаллические изомеры $Cu@Au_{14}(SCH_3)_{13}$, проведено моделирование активации на них CO и O_2. Кластер $Au_{15}(SCH_3)_{13}$ имеет в своем составе ядро Au_4 и оболочку, состоящую из двух димерных скрепочных фрагментов и гептамерного кольца. Согласно полученным результатам, наиболее стабильным изомером биметаллического кластера $Cu@Au_{14}(SCH_3)_{13}$ является тот, в котором медь допирована в гептамерное кольцо (Рис. 1). Установлено, что молекулы CO и O_2 образуют слабосвязанные комплексы с монометаллическим кластером $Au_{15}(SCH_3)_{13}$ с энергиями адсорбции 8 кДж/моль на атоме золота в гептамерном кольце и 12 кДж/моль на атоме золота в димерном скрепочном фрагменте соответственно. В свою очередь энергии адсорбции молекул CO и O_2 на атоме меди в гептамерном кольце

биметаллического кластера $Cu@Au_{14}(SCH_3)_{13}$ составляют 31 кДж/моль и 13 кДж/моль соответственно. Согласно полученным данным, допирование кластера атомом меди сдвигает плотность d-состояний ближе к уровню Ферми, повышая его реакционную способность. Таким образом, допирование кластера $Au_{15}(SCH_3)_{13}$ атомом меди улучшает активацию CO и O_2, что положительно сказывается на дальнейшем окислении CO.

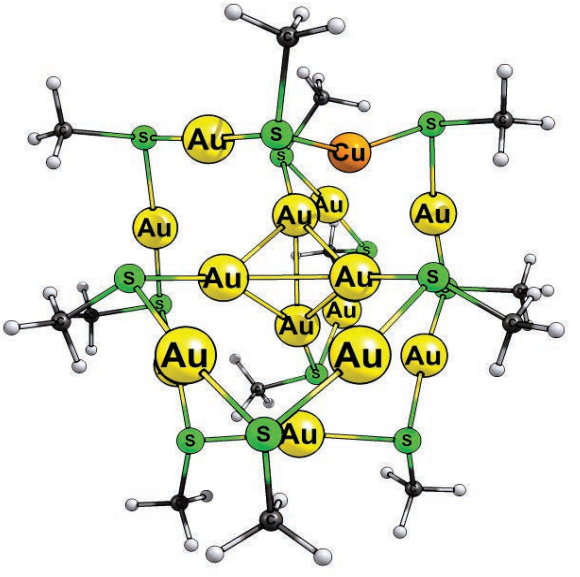


Рис. 1. Рассчитанная структура кластера $Cu@Au_{14}(SCH_3)_{13}$.

1. Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. // Chem. Lett. 1987. V. 16. P. 405-408.
2. Valden M., Lai X., Goodman D.W. // Science. 1998. V. 281. P. 1647-1650.
3. Nie X., Qian H., Ge Q., Xu H., Jin R. // ACS Nano. 2012. V. 6. P. 6014-6022.
4. Nie X., Zeng C., Ma X. et al. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 5912-5918.
5. Pichugina D.A., Nikitina N.A., Kuzmenko N.E. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 3080-3086.
6. Бандурист П.С., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 8. С. 1165-1169.

АНОМАЛЬНЫЕ УПРУГИЕ СВОЙСТВА АНТИПЕРОВСКИТА Mn_3InN И ИХ ОБЪЯСНЕНИЕ

В.В. Банников
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

По результатам *ab initio* FLAPW-GGA расчетов электронного строения установлено, что антиперовскит Mn_3InN характеризуется *отрицательным* значением производной модуля упругости *B* по давлению: $BP=(\partial B/\partial P)_{P=0}$, равным (–15.88). Поскольку для подавляющего большинства известных кристаллических систем $BP>0$ (так, для родственных антиперовскитов семейства Mn_3XN (*X*=Cu, Ga, Zn, Ge) расчетное значение *BP* варьируется в диапазоне 4.5–12.4), данное свойство можно считать отличительной особенностью Mn_3InN, которая должна проявляться, в частности, в аномальном поведении сжимаемости β (уменьшение, а не увеличение с ростом внешнего давления). Известно общее термодинамическое соотношение вида $\alpha=(C_v/V)\cdot\beta\cdot\gamma$ (где α - коэффициент объемного расширения, γ - параметр Грюнайзена), поэтому можно ожидать, что отмеченное аномальное поведение сжимаемости могло бы проявляться также и в поведении других термодинамических характеристик соединения.

Объяснение данной особенности упругих свойств Mn_3InN можно предложить, основываясь на представлениях о различных типах межатомных взаимодействий в кристалле и об их вкладах в *B* и *BP* (ионный, ковалентный, борн-майеровский вклады и т.д.). Существенное различие радиусов атомов In и *X* проявляется в увеличении эффективного радиуса короткодействующего борн-майеровского отталкивания In-Mn в Mn_3InN и как следствие, в избыточном *растяжении* Mn-N связей со значительной ковалентной составляющей, – по сравнению с родственными Mn_3XN антиперовскитами (для Mn_3InN a_0=4.014 Å, для остальных: 3.77-3.82 Å). Последнее обстоятельство приводит к существенной редукции в Mn_3InN величины *положительного* ковалентного вклада в *BP*, который компенсирует для прочих представителей семейства Mn_3XN *отрицательный* ионный вклад. В результате антиперовскит Mn_3InN (как исключение) характеризуется отрицательным значением *BP*, в то время как для остальных соединений ряда Mn_3XN оно положительно.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890025-9).

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ba_{0.6}Dy_{0.4}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x = 0.2 – 0.6)

И.А. Бастрон, Н.Е. Волкова, В.А. Черепанов
Уральский федеральный университет, ул. Мира, д.19,
г. Екатеринбург, 620002

Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях техники. Благодаря химической и термической, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов. Поэтому целью настоящей работы стало получение, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств сложных оксидов состава $Ba_{0.6}Dy_{0.4}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ при x = 0.2 – 0.6.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Отжиг прекурсоров проводили в течении 120 часов при 1100°C с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Образцы, номинальный состав которых $Ba_{0.6}Dy_{0.4}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ при $0.2 \le x \le 0.6$, были получены по вышеуказанной технологии. По результатам РФА установлено, что в указанных рядах образуются сложные оксиды при x = 0.3 и 0.4. Рентгенограммы однофазных образцов были описаны в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 3a_p$ (где a_p - параметр ячейки кубического перовскита) пространственной группы P*4/mmm*. Утроение параметра *c*, относительно параметра идеального кубического перовскита, связано с большим различием ионных радиусов лантаноида и бария, вследствие чего наблюдается последовательное чередования слоев, содержащих только атомы диспрозия или бария. Поэтому, структуру подобных соединений можно описать следующей формулой $Ba_{1.8}Dy_{1.2}Fe_{3-y}Co_yO_{9-\varepsilon}$ (y = 0.9, 1.2).

Для однофазных образцов были рассчитаны параметры элементарной ячейки. На Рисунке 1 в качестве примера, представлена рентгенограмма образца $Ba_{1.8}Dy_{1.2}Fe_{1.8}Co_{1.2}O_{9-\varepsilon}$, обработанная методом Ле-Бейла.

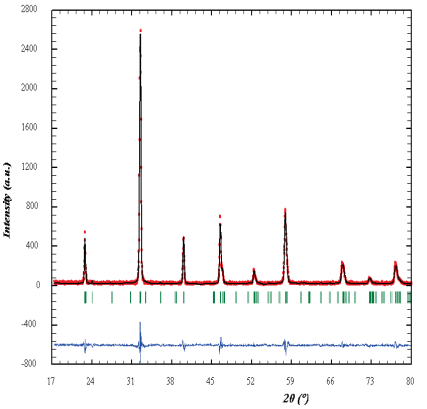


Рисунок 1. Рентгенограмма $Ba_{1.8}Dy_{1.2}Fe_{1.8}Co_{1.2}O_{9-\varepsilon}$

Методом окислительно-восстановительного титрования сложных оксидов $Ba_{1.8}Dy_{1.2}Fe_{3-y}Co_yO_{9-\varepsilon}$ (y = 0.9, 1.2) было определено содержание кислорода и средняя степень окисления 3d металлов при 25°C на воздухе.

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа были изучены зависимости кислородной нестехиометрии однофазных образцов от температуры. Показано, что образцы слабо обмениваются кислородом с окружающей средой в изученном температурном интервале.

Для $Ba_{1.8}Ln_{1.2}Fe_{1.8}Co_{1.2}O_{9-\varepsilon}$ было изучено относительное расширение керамики в температурном интервале 25 – 1000°C на воздухе. Изобарическая зависимость $\Delta L/L = f(T)$ была статистически обработана линейными уравнениями в двух температурных интервалах.

Электротранспортные свойства данного образца были изучены 4-х контактным методом на воздухе в зависимости от температуры.

Для однофазного образца $Ba_{1.8}Ln_{1.2}Fe_{1.8}Co_{1.2}O_{9-\varepsilon}$ были исследованы магнитные свойства. Установлено, что данный образец является парамагнетиком, после чего была измерена его магнитная восприимчивость и рассчитаны спиновые состояния 3d-металлов.

ИЗОВАЛЕНТНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В La-ПОДРЕШЕТКЕ СЛОЖНОГО ОКСИДА $BaLaInO_4$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

А.О. Бедарькова[1,2], Н.А. Тарасова[1,2], И.Е. Анимица[1,2]
[1]*ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137*
[2]*УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*

Развитие такой актуальной и высокотехнологичной отрасли, как водородная энергетика, включает в себя, в том числе, разработку и создание различных электрохимических устройств. Среди них особое место занимают топливные элементы, для работы которых необходимо создание новых материалов, характеризующихся комплексом функциональных свойств. Сложные оксиды, обладающие высокими значениями ионной (O^{2-}, H^{+}) проводимости, могут быть использованы в качестве материала электролита твердооксидных топливных элементов. При этом использование протонпроводящих сложных оксидов имеет ряд преимуществ, таких как понижение рабочих температур (до 300–500 °C) и увеличение эффективности.

Широко известные протонпроводящие сложные оксиды характеризуются структурой перовскита или производной от нее. В качестве представителя нового класса протонных проводников недавно была описана фаза $BaLaInO_4$ со структурой Раддлесдена-Поппера. Было показано, что акцепторное и донорное допирование катионных подрешеток приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости вплоть до ~ 1.5 порядка величины. Однако, эти типы допирования сопровождаются изменением как параметров решёток, так и концентрации кислородных дефектов. Соответственно, выявить эффекты влияния двух различных факторов (геометрического и концентрации дефектов) не представляется возможным. Поэтому проведение изовалентного замещения катионной подрешетки $BaLaInO_4$ представляет научный интерес с целью более детального изучения протонного переноса в блочно-слоевых структурах.

В настоящей работе проведено изовалентное допирование La-подрешетки $BaLaInO_4$ ионами Nd^{3+}. Синтез выполнен твердофазным методом. Исследована структура полученных сложных оксидов, процессы гидратации и электропроводность, обсуждено влияние допирования на транспортные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-79-10003).

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПЛЕНОК PbS, ОСАЖДЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ $KMnO_4$

А.В. Бельцева[1], А.В. Поздин[1], И.В. Бакланова[2], Л.Н. Маскаева[1,3]
[1]*УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002*
[2]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990*
[3]*Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, г. Екатеринбург, 620062*

Решающим фактором, чрезвычайно влияющим на физико-химические свойства тонких пленок PbS, является отжиг в кислородсодержащей среде при 250-550 °С. Адсорбированный на микродефектах кристаллитов, кислород поглощается зернами слоев PbS за счет химического связывания с образованием кислородсодержащих фаз (PbO, $PbSO_4$, $PbO{\cdot}PbSO_4$, $PbSO_3$). Эти соединения создают акцепторные уровни в решетке PbS, образующие «ловушки» для электронов, повышая концентрацию дырок, что и приводит к росту фоточувствительности обсуждаемых слоев. Введение в пленку PbS кислорода при химическом осаждении может быть реализовано путем добавки в реакционный раствор окислителей, в частности, сульфита натрия Na_2SO_3, пероксида водорода H_2O_2, смеси пероксодисульфата калия $K_2S_2O_8$ и H_2O_2. Помимо окислителей для повышения фоточувствительности в реакционную смесь вводят восстановители, например, гидразингидрат $N_2H_4{\cdot}H_2O$, гидроксиламин солянокислый $NH_2OH{\cdot}HCl$, бромид калия KBr, йодид аммония NH_4I. Перечень окислителей и восстановителей, роль которых противоположна, весьма разнообразен. При оценке возможности проявления тем или иным веществом окислительных либо восстановительных свойств необходимо знать pH среды, в которой осуществляется осаждение сульфида металла. В частности, Na_2SO_3, H_2O_2, $NH_2OH{\cdot}HCl$ могут выступать как в роли окислителя, так и восстановителя.

Анализ научной литературы выявил неоднозначность имеющихся сведений о легирующем действии и влиянии окислительно-восстановительных добавок на структурные характеристики пленок PbS. При этом в литературе отсутствуют данные по осаждению сульфида свинца при введении в реактор выраженного окислителя перманганата калия $KMnO_4$. Поэтому для получения представления о природе и молекулярной структуре тонкопленочного сульфида свинца, осажденного в присутствии $KMnO_4$, а также оценки процесса

легирования слоев применена спектроскопия комбинационного рассеяния.

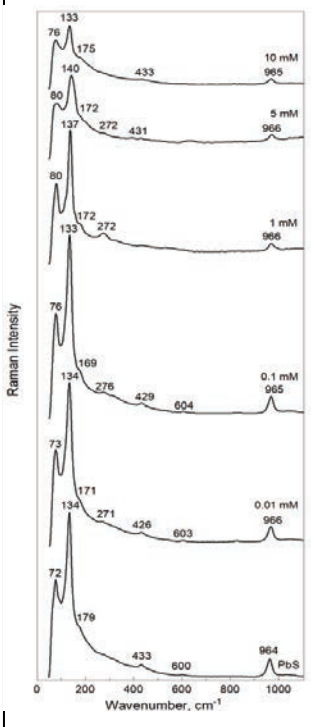


Рисунок 1. КР спектры пленок PbS ($KMnO_4$)

На основе литературных данных выполнена интерпретация экспериментально наблюдаемых на Рис. 1 пиков на частотах 78, 134, 273, 432, 604 и 966 см$^{-1}$, соответствующих фундаментальным колебаниям кристаллической решетки обсуждаемых пленок. Пик около 78 см$^{-1}$ приписывается поперечным оптическим модам в пленке PbS (TO). Довольно интенсивная полоса около 134 см$^{-1}$ ответственна за комбинацию продольных и поперечных акустических мод кубической структуры PbS (LA+TA). Наблюдаемый пик около 272 см$^{-1}$ для пленок PbS($KMnO_4$), приписывается двухфононным процессам (2×135 = 270 см$^{-1}$) сульфида свинца. Интенсивные и узкие КР спектры являются особенностью пленок PbS($KMnO_4$), сформированных из хорошо ограненных кристаллитов. О присутствии в составе пленок PbS нанокристаллитов либо наночастиц можно судить по смещению основных пиков в частотных областях: от 73 до 80 см$^{-1}$ и от 74 до 88 см$^{-1}$, а также от 133 до 140 см$^{-1}$ либо до 138 см$^{-1}$ соответственно. Причем вначале наблюдается рост интенсивности упомянутых пиков по мере увеличения концентрации окислителя $KMnO_4$ в реакторе при синтезе пленок сульфида свинца с последующим ее снижением, что согласуется с увеличением содержания зерен с размером меньше 100 нм. Отметим, что при малых концентрациях $KMnO_4$ в реакционной смеси наблюдается рост интенсивности упомянутых полос по мере увеличения концентрации окислителя, а при [$KMnO_4$] ≥ 5 mM интенсивность полосы уменьшается и полоса сдвигается в сторону меньших частот.

Весьма слабая линия Рамановского рассеяния в спектре сульфида свинца в интервале частот 167-179 см$^{-1}$ относится к продольной оптической моде (LO), а линии вблизи частот 430 и 600 см$^{-1}$ происходят из первого и второго обертонов основных продольных оптических (LO) фононных мод PbS (2LO и 3LO), соответственно. Пик около частоты 430 см$^{-1}$ приписывается рассеянию фононами 2LO, локализованными в PbS. Слабые линии на частотах 167-179 см$^{-1}$, снижение интенсивности линий 426-433 см$^{-1}$ с увеличением концентрации $KMnO_4$ в реакторе, наблюдаемый слабый пик 600 см$^{-1}$ в пленках, осажденных из реакционной смеси с содержанием окислителя до 0.1 mM можно объяснить перераспределением свинца в сторону образования кислородсодержащих соединений. Пики при 270, 604 и 966 см$^{-1}$ связаны с окислением PbS, они характерны спектрам оксида и оксисульфатов свинца.

Спектры комбинационного рассеяния подтверждают существование кислородсодержащих фаз PbO и $PbSO_4$ в пленках, химически осажденных в присутствии $KMnO_4$.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ Ce-Zr-ОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ ИЗОПРОПАНОЛА ПРИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ

Ю.Н. Беспалко, Е.А. Смаль, М.В. Арапова, В.Е. Федорова, К.Р. Валеев, М.Н. Симонов
ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Увеличение производства парниковых газов и их выбросов в атмосферу Земли приводит к значительному росту глобального потепления на планете. Углекислотная конверсия метана (УКМ) является привлекательным способом утилизации двух парниковых газов (метана и диоксида углерода) и преобразования их в синтез-газ с последующим его использованием в качестве сырья для химической промышленности, либо топлива [1-2] по реакции:

$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$, $\Delta H^0_{298} = 247{,}3$ кДж/моль.

Известно, что катализаторы УКМ представляют собой металл-оксидные системы, где в качестве активного металла могут быть использованы как металлы платиновой группы, так и экономически более привлекательные Ni, Co, Cu. На сегодняшний день наиболее перспективными и рентабельными считаются катализаторы на основе никеля, и исследования по поиску эффективного и стабильного катализатора УКМ сосредоточены на решении проблемы дезактивации этих катализаторов за счет спекания активного металла и образования углерода.

Одним из наиболее эффективных подходов к повышению стабильности никельсодержащих катализаторов является создание катализаторов с сильным взаимодействием металла с носителем, который способствует газификации кокса и стабилизации частиц нанесенного металла в высокодисперсном состоянии. В качестве носителя выбирают оксиды с высокой подвижностью кислорода. Для полученных катализаторов на их основе реализуется бифункциональный механизм, в котором активация молекулы CH_4 происходит на частице металла, а активация молекулы CO_2 – на центрах носителя с быстрым переносом поверхностных форм кислорода к границе раздела фаз металл-носитель и газификации предшественников кокса [3].

В качестве таких носителей широко изучают оксиды со структурой флюорита на основе церий-циркониевых оксидных твердых растворов. Сольвотермальным методом в среде изопропанола при

сверхкритических параметрах были синтезированы однофазные оксиды Ce-Zr. Синтез с использованием сверхкритических флюидов в реакторе проточного типа характеризуется меньшими энергетическими затратами и простотой исполнения.

Было установлено влияние параметров сверхкритического синтеза на характеристики полученных материалов (удельная поверхность, морфология, размер частиц, фазовый состав). Были получены катализаторы 5 вес. % Ni или 5 вес. % Ni+Co (1:1) методом пропитки по влагоемкости. Структура, текстура и поверхностные свойства как носителей, так и катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов: РФА, КР-спектроскопия, ПЭМВР с элементным анализом, H_2-ТПВ. Для реакции УКМ исследованы зависимости конверсии CH_4 и CO_2, выхода водорода и соотношения H_2/CO от состава катализаторов Показано влияние природы нанесенных металлов и соотношения Ce/Zr в носителе на каталитическую активность и стабильность. Монометаллические катализаторы показали значительно более высокую активность и селективность вследствие высокой концентрации никеля на поверхности. Биметаллические катализаторы являются более стабильными при сравнении с мононикелевыми, что объясняется разбавлением ансамблей атомов Ni атомами Co, частично сохраняющими окисленное состояние.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 18-73-10167).

1. Jang W., Shim J., Kim H. et al. // Catalysis Today. 2019. V. 324. P. 15–26.
2. Aresta M., Dibenedetto A. // Dalton Transactions. 2007. P. 2975–2992.
3. Vasiliades M.A., Djinovi P., Davlyatova L.F. et al. // Catalysis Today. 2018. V. 299. P. 201–211.

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ВАНАДИЯ ДЛЯ МЕМБРАН С СЕЛЕКТИВНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Ю.Н. Беспалко, С.Н. Харина, М.Н. Симонов, В.А. Садыков
ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

На протяжении последних лет ведется активный поиск новых материалов для использования в различных электрохимических устройствах (мембраны, топливные ячейки, электролизеры и т.д.) с селективной водородной проницаемостью и высокими показателями термостойкости и механической прочности. Для обеспечения данных характеристик существуют подходы, заключающиеся в создании композитных материалов, включающих как металлическую фазу, так и фазу сложного оксида. Сплавы ванадия обладают сравнительно высокой проницаемостью водорода сквозь кристаллическую решетку металла по сравнению с широко используемым для создания металлических мембран Pd. Для решения проблемы водородного охрупчивания и снижения стоимости материала ванадий легируют такими металлами как Ni, Cr и Cu. Добавление Ni позволяет добиться высокой водородной проницаемости в более широком диапазоне температур, а также снизить растворимость водорода в сплаве [1]. При легировании Cr достигается баланс между проницаемостью и растворимостью водорода, а внедрение Cu в ОЦК-матрицу ванадия улучшает её пластичность и механическую прочность [2]. В качестве второй составляющей композита выбраны сложные оксиды со структурой перовскита $LaScO_3$ и шеелита $LaNbO_4$. Скандаты лантана проявляют высокую протонную проводимость при допировании акцептором - Sr - в А-положение кристаллической структуры. Допирование Mo в В-положение $LaNbO_4$ стабилизирует высокотемпературную фазу шеелита, а способность ионов Mo к частичному восстановлению позволяет добиваться высоких показателей смешанной проводимости в среде водорода [3].

Образцы сплавов ванадия и ортониобатов лантана были приготовлены методом механохимической активации, позволяющим за короткое время (20–40 мин) получать однофазный целевой продукт, образцы скандатов лантана - методом Пекини. Полученные порошки сложных оксидов прокаливали на воздухе при 700–1100 °С. Нанокомпозиты получали обработкой смеси сложных оксидов и сплавов (при соотношении 70:30 вес.%) методом диспергирования в среде изопропилового спирта и ПАВ с последующим прокаливанием в

среде Ar. Для измерения протонной проводимости полученные порошки таблетировали и спекали при температуре 1100 °C (6 ч) в среде Ar. Генезис структуры и текстуры сплавов ванадия, сложных оксидов и нанокомпозитов исследованы с использованием РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ высокого разрешения и РЭМ с элементным анализом, проводимость образцов — с помощью спектроскопии импеданса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-1210011390054-1).

1. Сипатов И.С. Структура и физико-химические свойства водородпроницаемых сплавов ванадия с никелем, кобальтом и титаном: дис. … канд. хим. наук: 02.00.04. Екатеринбург, 2020. 115 с.
2. Li X., Huang F., Liu D. et al. // J. Membr. Sci. 2017. V. 524. P. 354–361.
3. Cao Y., Duan N., Wang X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 1979–1983.

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕОЛИТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ГЛИНОЗЕМНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С.А. Бибанаева, В.М. Скачков, Н.А. Сабирзянов, В.Т. Суриков, Э.М. Лебедева, М.А. Максимова
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Широкое применение цеолитов в промышленности, в быту, в медицине и в животноводстве стимулирует на поиски новых способов их получения. Так, например, компанией NALCO разработана технология производства цеолита NaA, применяемого в качестве детергентной добавки к моющим средствам [1]. На основе промышленного алюминатного раствора глиноземного производства получен цеолит типа морденита, используемый в качестве адсорбента [2]. При получении сжиженного природного газа используется традиционный процесс адсорбционной осушки газа с применением молекулярных сит [3].

Получение цеолитов с использованием промышленных алюминатных растворов глиноземного производства является одним из перспективных направлений.

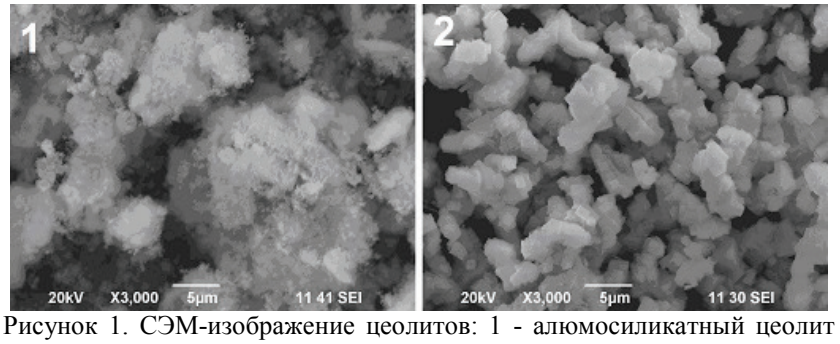


Рисунок 1. СЭМ-изображение цеолитов: 1 - алюмосиликатный цеолит натрия, 2- алюмосиликатный цеолит кальция. Увеличение 3000 раз.

В работе представлены результаты исследования по изучению возможности синтеза алюмосиликатных цеолитов натрия и кальция в условиях промышленного производства глинозема. Для эксперимента применяли оборотный раствор глиноземного производства состава: Al_2O_3-120г/л, Na_2O-300г/л, жидкое натриевое стекло, кристаллический порошок извести и автоклавную установку Parr 4560. Автоклавную

обработку проводили при температуре 250°С, давлении 27 атм в течение 3 часов. Полученный осадок представляет собой белый порошок гидроалюмосиликата натрия и кальция состава $Na_6(AlSiO_4)_6(OH)_2{\cdot}4H_2O$, $Ca_3Al_2SiO_4(OH)_8$, Размер частиц не более 1мкм (Рис. 1).

Способ синтеза алюмосиликатных цеолитов из оборотных растворов позволит расширить номенклатуру производимой продукции на глиноземных заводах.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

1. Mishra C. // Light metals. 2012. № 1. С. 207-212.
2. Алиева С. Б., Алиева Г. М., Ширинов Э. Г. // В мире научных открытий. 2010. № 4-15(10). С. 60-63.
3. Аджиев А.Ю., Морева Н.П., Долинская Н.И. // НефтеГазоХимия. 2015. № 3. С. 34-38.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ $VO_2 \cdot xH_2O$

С.А. Бибанаева[1], М.И Пантюхина[2,3], О.А. Неволина[3]
[1]*ИХТТ УрО РАН ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*
[2]*ИВТЭ УрО РАН ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, Екатеринбург, 620137*
[3]*УрФУ, ул. Мира 19, Екатеринбург, 620002*

В настоящее время для современной техники требуются материалы с многофункционально-изменяемыми свойствами, имеющие длительный период службы. В связи с этим привлекательными могут быть кислородные соединения ванадия в промежуточной степени окисления. С практической точки зрения материалы и композиты на основе диоксида ванадия находят применение в различных технических устройствах, связанные с его термохромными, электрохромными и др. свойствами [1].

Диоксид ванадия имеет несколько кристаллических фаз, которые известны своими уникальными свойствами. Известно [2], что VO_2 претерпевает обратимый фазовый переход «полупроводник-металл», сопровождающийся изменением кристаллической решетки от моноклинной к рутил-тетрагональной фазе при температуре 68° С.

Гидратированные формы VO_2 и его суспензии могут быть использованы в электрохимических устройствах с протонной проводимостью, а также в низкотемпературных топливных элементах.

Гидротермальным синтезом из V_2O_5 действием мягкого органического восстановителя получена водная суспензия бидисперсного диоксида ванадия. После сушки РФА показал присутствие двух кристаллических модификаций: тетрагональной и моноклинной. Электропроводность (потенциостат-гальваностат BioLogic SP-200 с импедансометром) полученной суспензии VO_2, содержащей 10 масс.% VO_2, составила $3 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ при комнатной температуре, что не противоречат литературным данным по проводимости гидратов оксидов переходных металлов [3]. С помощью химического анализа и КР-спектроскопии уставлено, что в синтезированном диоксиде ванадия присутствуют следы пентаоксида ванадия. Показано, что проводимость водной суспензии $VO_2 \cdot xH_2O$ не аддитивно падает при увеличении содержания воды.

1. Liu K., Lee S., Yang Sh., Delaire O., Wu J. //Materials Today. 2018. V. 21. P. 875.
2. Morin F.J. //Phys. Rev. Lett. 1959. V. 3. P. 34.
3. Slade R.C., Barker J., Halstead T.K. //Solid State Ionics. 1987. V. 24. N1/2. P. 147.

МОДЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ СИСТЕМЫ Cu-Se

Н.Н. Биккулова[1], Г.Р. Акманова[2], Р.А. Якшибаев[2], Д.И. Сафаргалиев[1], Л.В. Цыганкова[1]

[1]*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, просп. Ленина, 49, Стерлитамак,453103*

[2]*Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди, 32, Уфа, 450076*

В работе представлены модельные компьютерные расчеты фазовой диаграммы системы Cu-Se с помощью программы USPEX, уточнены структуры селенидов меди при низких температурах и высоких давлениях. Суть поиска наиболее устойчивой структуры сводится к вычислению такого состояния вещества, которое обладает наименьшей энергией. Модельный расчет в системе Cu-Se при различных давлениях от 0 до 5 ГПа показал, что при абсолютном нуле и давлении 10^5 Па стабильным является состав Cu_6Se_4. Экспериментальная фазовая диаграмма при нормальных условиях содержит тетрагональную фазу с параметрами ячейки a=6.40 Å, c=4.28 Å.

Структуры и параметры стабильных фаз, полученных при расчете представлены в Табл.1 и на Рис.1.

Таблица 1. Параметры ячейки системы Cu_6Se_4 при различных давлениях

№	Давление, Па	Параметры ячейки					
		a, Å	b, Å	c, Å	α, град	β, град	γ, град
1	10^5	6.15602	6.14684	4.71314	90.0284	89.7724	89.9525
2	10^9	6.12349	4.68574	4.68574	90.0427	89.9822	90.0039
3	$5\cdot10^9$	6.00227	6.01214	4.66337	90.1078	90.0815	89.9745

Из результатов теоретического расчета следует, что тетрагональная сингония при низких температурах переходит в тригональную. Повышение давления приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки и тригональная сингония переходит в моноклинную. Дальнейшее повышение давления приводит к уменьшению параметров ячейки. Моноклинная сингония сохраняется.

Полученные результаты можно использовать для моделирования превращений кристаллической структуры.

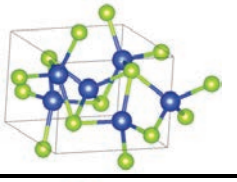
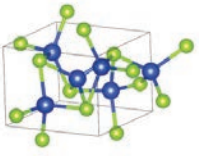
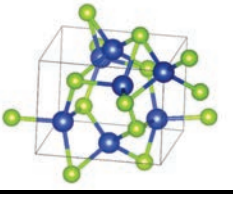
№	Давление	Структура
1	10^5 Па	
2	10^9 Па	
3	$5{\cdot}10^9$ Па	

Рис.1. Рассчитанные структуры Cu_6Se_4 при различных давлениях

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта в форме субсидии в области науки из бюджета Республики Башкортостан (№ 210/5-21).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ РАСТВОРЕНИИ

А.И. Бирюков[1], Д.А. Захарьевич[1], Р.Г. Галин[2], Т.В. Батманова[1]
[1]ФГБОУ ВО «ЧелГУ», ул. Братьев Кашириных, 129, Челябинск, 454001
[2]ООО Вика-Гал, ул. Молодогвардейцев, 7, Челябинск, 454138

В работе исследовано травление интерметаллических пленок на основе систем (Fe,Co,Ni) – Zn, полученных методом диффузионного насыщения в порошках цинка с нанокристаллизованной поверхностью частиц [1], позволяющим контролировать фазовую и химическую неоднородность пленок. Серии полученных в работе интерметаллических пленок (Fe,Co,Ni) – Zn, образованы интерметаллическими фазами Me-Zn. Концентрация цинка в преобладающих фазах уменьшается в последовательности Co-Zn ($CoZn_{13}$) – Fe-Zn ($FeZn_7$) – Ni-Zn (Ni_2Zn_{11}). С помощью электрохимических методов исследования и химического анализа раствора показано, что при травлении происходит преимущественное растворение цинка. Помимо преимущественного растворения электроотрицательного металла, травление пленок сопровождается структурно-избирательным растворением и формированием трехмерного фронта растворения из-за слоистого строения покрытий. С помощью физико-химических исследований изучена эволюция морфологии покрытий и структурно-фазового состояния в процессе травления. Через 10 минут травления на поверхности покрытий появляются трещины размерами от 0,5 до 1,0 мкм. Проникновение электролита в трещины может вызывать усиление коррозии за счет появления гальванических элементов – участков покрытия с разными электродными потенциалами. Дальнейшее растворение приводит к образованию нанопористой структуры, наиболее выраженной на пленках Fe-Zn с самым высоким коэффициентом селективного растворения. Катодный ток восстановления воды значительно увеличивается при использовании в качестве электродов нанопористых материалов, полученных травлением Me-Zn покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-43-740026).

1. Модифицированный порошок цинка: пат. 2170643 РФ: МПК B22F1/02, C23C10/28 / Галин Р. Г. – №2000125729/02; заявл. 12.10.2000; опубл. 20.07.2001.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ БИОМАТЕРИАЛ ГИДРОКСИАПАТИТ – ДИОКСИД ТИТАНА

Е.А. Богданова, В.М. Скачков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Материалы на основе гидроксиапатита (ГАП) применяются во многих областях медицины [1]. Авторами разработан биоматериал, обладающий повышенной механической твердостью и высокой биосовместимостью с костной тканью, обеспечивающей пониженную скорость биодеградации при замене и восстановлении костной ткани при различных костных патологиях. Этот композиционный материал на основе гидроксиапатита был модифицирован диоксидом титана (рутилом, ТУ 6-09-2166-72) или нестехиометрическим диоксидом титана, получающемся при неполном сжигании металлического титана при температуре 600-800°С на воздухе, такой оксид состоял из смеси в равных пропорциях $(TiO_{0.716})_{3.76}$ (карточка РФА: [00-073-1774]) диоксида титана (карточка РФА: [00-088-1173]) и рутила (карточка РФА: [00-089-4920]) с небольшой примесью нестехиометрического диоксида Ti_6O_{11} (карточка РФА: [00-070-4500]). Данные по микротвердости спеченных при 1000°С биоматериалов представлены в таблице ниже.

Материал	Микротвердость, МПа
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	183
ГАП+10%TiO_2	318
ГАП+10%TiO_x	329
ГАП+15%TiO_2	311
ГАП+15%TiO_x	342
ГАП+20%TiO_2	240
ГАП+20%TiO_x	197

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2006. 204 с.

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ БИОМЕДИЦИНСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Е.А. Богданова, К.В. Нефедова, В.М. Скачков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

В последние годы ширится использование в медицине гидроксиапатита (ГАП) в виде порошков, гранул и керамических материалов [1, 2]. Исследования показывают целесообразность и необходимость проведения работ по изучению взаимодействия компонентов гетерогенных и коллоидных систем с участием кальций-фосфорных соединений, описанию их физико-химических свойств и установлению корреляции факторов, влияющих на биологическую активность и эффективность фармакологического действия [3]. Разработан способ гранулирования ГАП на вибрационном грануляторе, содержащем в конечном гранулированном продукте основу из гидроксиапатита пропитанного желатином (Gel), гранулы которого можно получать разных фракций по крупности, от 250 мкм до 10 мм и более, с пористостью 0,5-1,5 м^2/г и объемом пор 0.000347-0.000743 см^3/г (Рис.1). Для увеличения размера гранул операцию гранулирования можно повторять несколько раз.

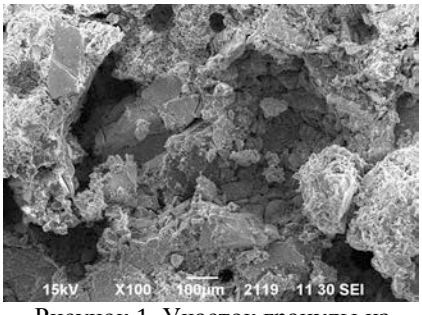


Рисунок 1. Участок гранулы из ГАП-Gel

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

1. Скачков В.М., Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. // Наноматериалы и технологии: Сборник трудов международной научно-практической конференции. Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2016. С. 90-95.
2. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2006. 204 с.
3. Скачкова О.В., Скачков В.М., Богданова Е.А. и др. // Вестник БГУ. Химия. Физика. 2016. Вып. 2-3. С.47-56.

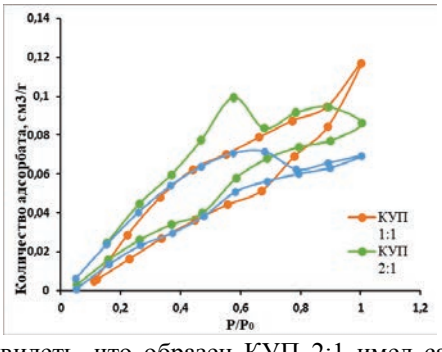
ВЛИЯНИЕ ПРЕКУРСОРОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРИСТЫХ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

И.Ю. Богуш, Н.К. Плуготаренко
Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный Федеральный Университет, 347900, Таганрог, России

На сегодняшний день углеродные материалы активно используются для создания электродов суперконденсаторов. В связи с этим большой интерес привлекают такие материалы, как кремний-углеродные пленки (КУП). Они обладают более высокой электропроводностью, твердостью, химической стабильностью, а также пористостью [1].

Данная работа посвящена исследованию пористости кремний–углеродных плёнок по методу Барретта-Джойнера-Халенды (BJH). В частности, были определены удельная площадь поверхности, объем пор и средний размер пор. Одним из выводов является, что влияние концентрации метанола существенно влияет на образование пористой структуры.

Кремний-углеродные пленки были получены методом электрохимического осаждения [2] из гексаметилдисилазана (ГМДС) и метанола в соотношении 1:1, 1:2 и 1:9. Удельная площадь поверхности и пористость была определена методом BJH при стандартной адсорбции N_2 при 77 К с использованием установки Nova2000e (Самара, Россия).



Изотермы адсорбции–десорбции азота показаны на Рис. 1. Изотермы типа IV можно было найти для всех образцов с типичными петлями гистерезиса в диапазоне мезопор. При очень низких давлениях большая часть адсорбции происходила в микропорах [3].

Из рисунка мы можем увидеть, что образец КУП 2:1 имел самую высокую адсорбцию азота при относительном давлении 0.6, что означает, что он имеет наибольший объем микропор среди этих образцов. С увеличением относительного давления во всех образцах количество адсорбции

неуклонно возрастало, а КУП 2:1 адсорбировался больше, чем КУП 1:1 и КУП 9:1, что указывает на наибольшую емкость микропор [4]. Наряду с увеличением относительных давлений устойчивое увеличение адсорбционной способности было вызвано однослойной/многослойной адсорбцией молекул азота на мезопорах [5]. В всех образцах очевидные стадии адсорбции могут быть обнаружены в диапазоне относительных давлений 0.4–0.8, что можно отнести к капиллярной конденсация молекул азота в мезопорах с относительно однородными размерами Увеличение адсорбционной способности азота при еще более высоком относительном давлении для КУП 9:1 было довольно небольшим, что указывает на окончание капиллярной конденсации и узкое распределение пор по размерам для этого образца. Образец КУП 1:1 показал постепенное увеличение адсорбционной способности при более высоких давлениях, что вызвано адсорбцией в макропорах [6].

Удельные площади поверхности полученные из изотерм адсорбции азота составили для КУП 1:1 - 72 $м^2$ $г^{-3}$, КУП 2:1 - 83 $м^2$ $г^{-3}$, КУП 9:1 - 83 $м^2$ $г^{-3}$, 69 $м^2$ $г^{-3}$. Соответственно общие объемы пор для КУП составили $1{,}3*10^{-4}$ $см^3$/г, $1{,}4*10^{-4}$ $см^3$/г, $1*10^{-4}$ $см^3$/г. Как видно, общий объем пор для КУП 9:1 резко снизился. Такое снижение можно объяснить химически присоединенным функциональным группам на поверхности кремний-углеродной пленки, которые могут вызывать блокировку микропор. Более того размер пор для КУП 2:1 уменьшается по сравнению с КУП 1:1 в 2,5 раза и составляет 22 нм, размер пор для КУП 9:1 находится примерно в одном диапазоне с КУП 2:1 и составляет 26 нм. Эти различия, возможно, связаны с концентрацией метанола.

Таким образом в работе был проведен анализ пористости кремний-углеродных пленок. Найдено, что объем пор и размер пор зависит от концентрации метанола, что значительно влияет на электрохимические характеристики кремний-углеродных пленок.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030").

1. Berrueta A., Ursua A., San Martin I. et al. // IEEE Access. 2019. V. 7. P. 50869-50896.
2. Grigoryev M.N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1124. P. 081043.
3. Jun S., Joo S.H., Ryoo R. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 10712–3.
4. Roussel T., Pellenq R.J.M., Bienfait M. et al.// Langmuir. 2006. V. 22. P. 4614–9.
5. Thommes M., Kaneko K. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051-1069.
6. Jagiello J., Olivier J.P. // Adsorption. 2013. V. 19. P. 777-783.

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУБ-НАНО-СТРУКТУР УГЛЕРОДА

С.С. Борисевич[1,2], А.В. Колобов[3], Э.М. Хамитов[1], Е.Ю. Евщик[1], С.А. Гуревич[4]

[1]Уфимский институт химии УФИЦ РАН, просп. Октября, 71, Уфа, 450054

[2]Институт проблем химической физики РАН, просп. Ак. Семенова, 1, МО, г. Черноголовка, 142432

[3]Институт физики РГПУ им. А. И. Герцена, наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186

[4]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021

Углерод может существовать в нескольких аллотропных модификациях, ряд из которых хорошо изучены и описаны: кристаллический углерод, аморфный или кластерные формы. Возможны ли существование новых модификаций? Очевидно, да [1]. Например, при лазерной абляции графита экспериментально получен уникальный материал [2], состоящий из принципиально новых кластерных структур углерода. При этом небольшие кластерные структуры углерода разнообразны по размеру, и совершенно точно не являются фуллерен-подобными структурами.

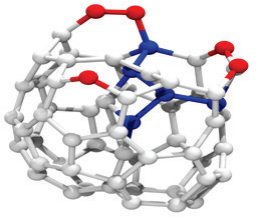


Рисунок 1. Структура нового углеродного кластера C_{64}: цветами показана sp^n гибридизация атомов – sp^3 – синим, sp^2 – белым и sp – красным цветами.

Используя методы молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера, мы описали предполагаемое строение ряда суб-нано-структур углерода C_n, где n = 16, 18, 20, 38 и 64. Согласно ряду масштабных теоретических расчетов неупорядоченные структуры находятся в некотором метастабильном состоянии, и склонны к релаксационным процессам, протекающим с выделением энергии. Результаты расчетов коррелируют с наблюдаемыми экспериментами.

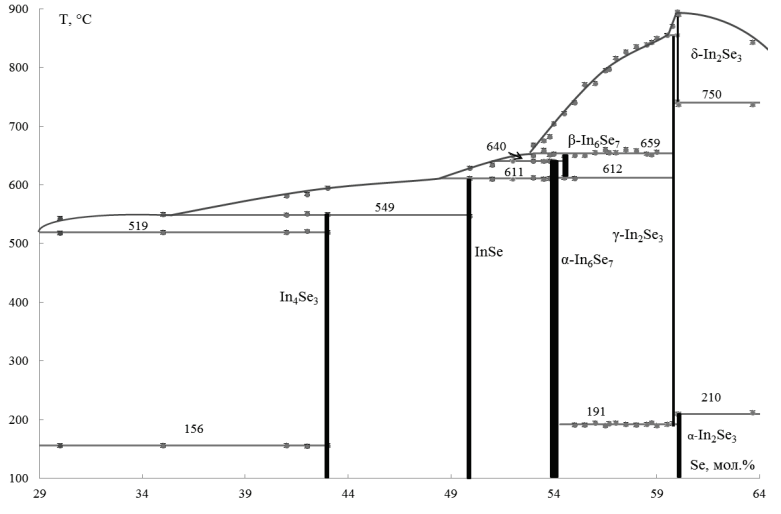
Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

1. Jones R.O. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 5189–5199.
2. Гуревич С. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 72. С. 57–62.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ In – Se ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКИХ, СТРУКТУРНЫХ И ТЕНЗИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Н.Ю. Брежнев, А.В. Косяков, С.С. Березин,
А.В. Стейч, А.Ю. Завражнов
Воронежский государственный университет, г. Воронеж,
Университетская пл. 1, 394006

Высокотемпературные высокосимметричные фазы в системах типа A(III) – B(VI) являются перспективными кандидатами в новые материалами с выдающимися термоэлектрическими, радиационно-стойкими, каталитическими и другими свойствами, которые обусловлены большой концентрацией т.н. структурных вакансий [1]. Часть этих вакансий может быть замещена атомами различных примесей, которые стабилизируют фазу и дополнительно позволяют варьировать ее свойства. Общеизвестной основой синтеза кристаллических образцов являются данные о фазовой диаграмме



T-x фазовая диаграмма системы In-Se по данным текущего исследования

системы. Однако для фазовых диаграмм систем A(III) – B(VI) имеются значительные рассогласования литературных данных. Для выбранного нами объекта исследований – системы In – Se эти рассогласования касаются даже для общего вида *T*-*x*-диаграммы [2-3].

Исследование *T*-*x*-диаграммы системы In – Se проводили с помощью дифференциального термического анализа, а также нового разработанного нами статического варианта термического метода – хроматотермографического анализа (ХТА) [4]. Полученные данные дополнялись результатами оптико-тензиметрических исследований с использованием вспомогательных компонентов – хлоридов и бромидов индия. Анализ равновесий селенидов индия с парами этих галогенидов позволяет, извлечь значимую термодинамическую информацию о системе In – Se и нанести на p_{In} – *T*-диаграмму линии моновариантных равновесий для сосуществования двух твердых фаз и пара. Кроме того, обнаруженная нами заметная растворимость галогенидов индия в расплавах селенидов индия дала возможность уточнить положение некоторых горизонталей, а также линии ликвидуса на *T*-*x*-диаграмме.

Полученная *T*-*x*-диаграмма приведена на Рис. 1. Обсуждаются фазовые отношения в этой системе и структуры некоторых селенидов индия по результатам выполненных рентгеновских исследований.

Наиболее важными результатами, по нашему мнению, являются следующие:

1. Уточнены температуры фазовых превращений фазы In_6Se_7 Показана возможность существования полиморфной модификации β-In_6Se_7, существующей в узкой температурно концентрационной зоне. Перитектическая реакция, относящаяся по ряду литературных данным к распаду In_9Se_{11}, и протекающая при температуре 660°C, пересмотрена в пользу перитектического распада модификации β-In_6Se_7:

$$\beta\text{-}In_6Se_7 \Leftrightarrow \gamma\text{-}In_2Se_3 + L.$$

В пользу подобного перехода также свидетельствуют данные, полученные при помощи хроматотермографического анализа, которые показывают наличие эффекта при температуре 612 °C (составов 57,0 и 58,5 мол. % Se). В данной работе этот эффект соотнесен с эвтектоидным распадом фазы β-In_6Se_7:

$$\beta\text{-}In_6Se_7 \Leftrightarrow \gamma\text{-}In_2Se_3 + \alpha\text{-}In_6Se_7.$$

2. Данные рентгенофазового анализа для системы In – Se подтверждают структуры фаз γ-In_2Se_3, αR-In_2Se_3, α-In_6Se_7, а также опровергают существование фаз In_9Se_{11} и In_5Se_7. Для высокотемпературной модификации In_2Se_3, закаленной от 750 °C, была выявлена принадлежность к группе ($P6_3/mmc$), что по литературным

данным соответствует фазе α-Н In_2Se_3, но не δ-In_2Se_3 со структурой *R3m1*.

3. Сделан вывод о заметном отличии фазовой диаграммы системы In – Se от диаграмм других систем A(III) – B(VI). Это отличие выражается, прежде всего, в большем количестве фаз в этой системе и в большей склонности системы к появлению метастабильных состояний.

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

1. Tian D., Liu H., Deng Y. et al.// RSC Advances. 2014. V. 4. P. 34104-09.
2. Okamoto H. // J. Phase Equilibria. 1998. V. 19. P.400.
3. Gödecke T., Haalboom T., Sommer F. // J. Phase Equilibria. 1998. V.19. P.572–576.
4. Березин С.С., Березина М.В., Завражнов А.Ю. и др. // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. С. 590– 599.

ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫЕ ДЕФЕКТНЫЕ ФАЗЫ $Ga_{2+\delta}S_3$, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ ПРИМЕСЯМИ *d*-ЭЛЕМЕНТОВ (Fe, Mn)

Н.Ю. Брежнев, А.В. Косяков, А.В. Наумов,
И.Н. Некрылов, А.Ю. Завражнов
Воронежский государственный университет,
г. Воронеж, Университетская пл. 1, 394006

В недавних работах [1-2] сообщалось об обнаружении на фазовой диаграмме системы Ga – S трех высокотемпературных фаз со стехиометрией, немного (в пределах 1 мол.%) смещенной в сторону галлия относительно состава Ga_2S_3. Особенностью двух из таких фаз – сфалеритоподобной и вюрцитоподобной – является наличие в их структурах неупорядоченных стехиометрических вакансий в подрешетке галлия. В [3-4] отмечалось, что соединения с такими структурными особенностями могут быть перспективными для создания термоэлектрических материалов. К сожалению, области стабильности рассматриваемых модификаций соответствуют высоким температурам (свыше ~880 °C), и получение этих чистых бинарных фаз путем закаливания является проблемным из-за возможности фазового превращения части вещества при быстром охлаждении или хранении.

Целью настоящей работы является термодинамическая стабилизация сфалеритоподобной и вюрцитоподобной модификаций сульфидов галлия путем введения примесей некоторых *d*-элементов. Такое допирование приводит к расширение областей существования этих фаз в сторону меньших температур. В работе обосновываются причины такой стабилизации и проводится выбор легирующей примеси. Прогнозируется, что атомы железа и марганца в наименьших – относительно других элементов – концентрациях должны повышать стабильность высокосимметричных модификаций обсуждаемых сульфидов.

Экспериментальные данные (XRD, TEM, SAED, DTA) действительно свидетельствуют о кинетической и термодинамической стабилизации кубической фазы сесквисульфида галлия при ее легировании железом (в форме FeS). Однако такая стабилизация наблюдалась только в условиях дефицита серы по отношению к стехиометрии Ga_2S_3. Так, для образцов, соответствующих разрезу FeS – $Ga_{0.41}S_{0.59}$ и закаленных после отжига при 900 °C выявлено появление обширных областей твердых растворов на основе сфалеритоподобной

структуры. Эти растворы реализуются как при малых, так и при высоких (до ~ 30 мол.%) концентрациях FeS (Рис. 1).

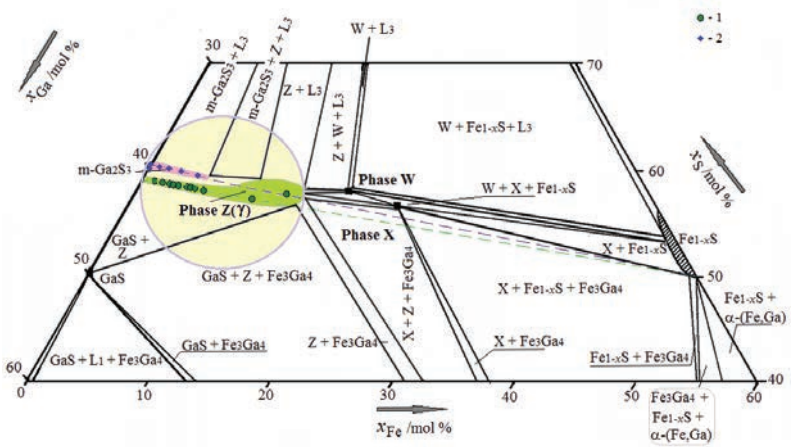


Рисунок 1. Прогнозируемый для температуры 900 ºС фрагмент изотермического сечения системы Fe – Ga – S, основанный на данных [5]. Наши изменения относятся к области, выделенной кругом, и связаны с независимым существованием фаз на основе кубического $Ga_{2+\delta}S_3$и моноклинного Ga_2S_3.
Точками обозначены результаты отжиговых/закалочных экспериментов с последующим XRD-анализом:
1 – выявлена структура моноклинного Ga_2S_3;
2 – обнаружена кубическая сфалеритоподобная структура. Пунктирные линии соответствуют разрезам FeS – $Ga_{0.395}S_{0.605}$ (верхняя) и FeS – $Ga_{0.410}S_{0.590}$ (нижняя).

Данные дифференциального термического анализа (DTA) указывают на то, что при увеличении содержания FeS область устойчивости твердого раствора со сфалеритоподобной структурой по данному разрезу расширяется как в сторону больших, так и меньших температур. Так, примесь железа уже при концентрациях чуть менее 1 мол.% FeS снижает температуру распада кубической сфалеритоподобной фазы γ-$Ga_{2+\delta}S_3$ на несколько десятков градусов (°C). Приведенные факты позволяют говорить о термодинамическом аспекте стабилизации кубической модификации.

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

С другой стороны, кубическая модификация реализуется только при определенной стехиометрии легируемого вещества, а именно, при избытке атомов катионообразователя по отношению к стехиометрии Ga_2S_3. При избытке серы – в частности, для составов, соответствующих разрезу $Ga_{0.395}S_{0.605}$ – FeS – ни при каких температурах не наблюдалось образования кубической фазы. Для этого разреза происходило формирование твердого раствора на основе низкосимметричной *моноклинной* модификации Ga_2S_3.

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

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

1. Volkov V.V., Sidey V.I., Naumov A.V. et al. // J. Alloys Compd. 2022. V. 899, P. 163264.
2. Zavrazhnov A., Berezin S., et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134, P. 483–492.
3. Kurosaki K., Yamanaka S. “Effect of Vacancy Distribution on the Thermoelectric Properties of Gallium and Indium Chalcogenides” in Thermoelectrics and its Energy Harvesting: Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics (Ed. D.M. Rowe). Taylor & Francis Group. New York. USA. 2012. 8-1.
4. Tian D., Liu H., Deng Y. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 34104-34109.
5. Ueno T., Scott S.D. // Canadian Mineralogist. 1994. V. 32. P. 203-210.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

А.Н. Бугров[1,2], Р.Ю. Смыслов[1], Н.В. Пермяков[2], Н.Н. Смирнов[1], В.В. Рунов[3], А.Н. Ионов[4]

[1]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия

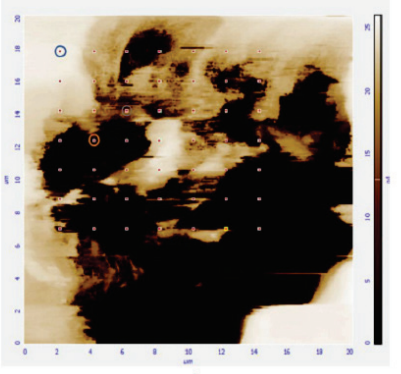
[2]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова 5, 197022 Санкт-Петербург, Россия

[3]Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ КИ, Осиновая роща 1, 188300 Гатчина, Ленинградская обл., Россия

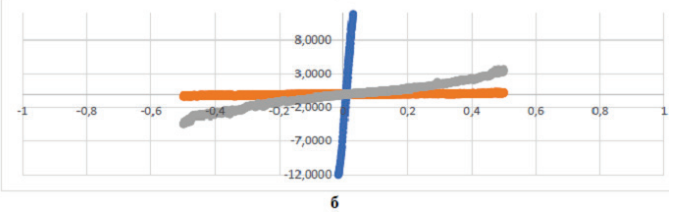
[4]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Высокая проводящая способность графена (6×10^5 См/м) обуславливает его применение при разработке полимерных нанокомпозитов для электронных устройств, таких как сенсоры, конденсаторы, высокочастотные транзисторы, поглотители микроволнового излучения, антистатические и проводящие покрытия [1,2]. На сегодняшний день ведутся работы по получению эффективных проводящих композитов с графеном на основе полистирола, полиметилметакрилата, полиуретана, полианилина, полиэтилена, полипиррола и поли-3,4-этилендиокситиофена [3,4]. Механизм проводимости в таких полимерных композитах основан на формировании непрерывной электропроводящей сетки из графена или его производных. Графен, благодаря значительному осевому отношению, эффективно снижает порог перколяции и позволяет получать проводящие материалы при малой степени наполнения полимерной матрицы. Проводящие характеристики при этом во многом определяются условиями получения оксида графена и его последующего восстановления, а также значениями площади удельной поверхности уже восстановленной формы, степенью агломерации углеродных одномерных наноструктур в полимере, типом взаимодействия реализуемом на границе раздела фаз матрица/наполнитель. Варьирование этих параметров дает возможность получать материалы с проводимостью в диапазоне от 10^{-17} до 10^2 См/м [5].

В данной работе коллоидные суспензии слоистого оксида графена (ОГ) получали из природного кристаллического графита по методу Хаммерса. Их фильтровали, центрифугировали и высушивали под вакуумом до образования пленки. Затем ОГ подвергали термическому восстановлению в атмосфере H_2, Ar или на воздухе. Методом рентгеновской дифракции фиксировалась перестройка кристаллической структуры ОГ при его термовосстановлении и определялась степень эксфолиации графеновых листов. Степень восстановления ОГ также контролировалось с помощью ИК спектроскопии по снижению интенсивности, либо полному исчезновению полос поглощения колебаний кислородсодержащих групп в области 3700–2900 (ν_{OH}), при 1615 (δ_{OH}), 1370 ($\delta_{C\text{-}OH}$) и 1060 ($\nu_{C\text{-}O}$) см$^{-1}$. Оставшиеся карбоксильные и гидроксильные группы на поверхности частично восстановленного оксида графена (ВОГ) использовались для его функционализации 3-метоксисилил пропилметакрилатом (ТМСПМ) и дальнейшей сополимеризации с мономерами винилового ряда (стирол, метилметакрилат). С целью достичь предела перколяции и получить каналы проводимости в объеме полимерной матрицы диэлектрика концентрация ВОГ варьировалась от 1 до 10 масс.%. Искажение графеновых листов и смещение их друг относительно друга внутри композитов способствовало появлению нетривиальных магнитных и проводящих свойств. С помощью вибрационного магнитометра было показано, что кривые гистерезиса намагниченности композитов на основе полистирола сополимеризованного с ВОГ@ТМСПМ имеют максимумы в отрицательных/положительных областях слабого поля, которые типичны для сверхпроводников II типа [6]. Используя метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов, удалось впервые, оценить масштаб магнитных корреляций в полимерных композитах на основе ВОГ [7]. Эксперименты показали наличие малоуглового магнитно-ядерного интерференционного рассеяния как для нативного ВОГ, так и для композита на его основе в магнитном поле *H* порядка 1 Тл, что однозначно свидетельствует о наличии в изучаемых материалах намагниченных областей масштаба порядка 1000 Å. Проводящие свойства композитов на основе полистирола и ВОГ исследовались методом микроскопии сопротивления растекания с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Therma (NT-MDT). Согласно вольтамперным характеристикам, измеренным в диапазоне от -10 до +10 В, наиболее высокие участки поверхности композита имели проводимость близкую к металлической (Рис. 1). Данные выступы можно связать с торчащими из полистирола чешуйками многослойного ВОГ. Впадины на карте



а



б

Рисунок 1. Карта тока для композита на основе полистирола и ВОГ с указанием локальных точек (а) для которых были сняты вольтамперные характеристики (б) в зависимости от высоты рельефа поверхности.

рельефа представляли собой непроводящие области матрицы полистирола. Пограничные участки между матрицей и чешуйками ВОГ демонстрировали проводимость характерную для полупроводников.

Помимо композитов на основе матриц с диэлектрическими свойствами исследовалось влияние различного содержания ВОГ на характеристики проводящих полимеров, таких как полипиррол. Было установлено, что введение в процессе полимеризации пиролла 5 масс.% восстановленного термоударом на воздухе ОГ способствует повышению величины удельной электропроводности в 5 раз. В то время как аналогичное количество ОГ, восстановленного в атмосфере H_2, повысило проводимость полипиррола с 26 до 243 См/м.

Для формирования в полимерных матрицах каналов проводимости за счет ВОГ помимо его диспергации и сополимеризации с мономерами в количествах достаточных для создания предела перколяции

применялся альтернативный подход, заключающийся в получении проводящих скаффолдов ОГ в гидротермальных условиях с последующим их восстановлением и пропиткой полимерным составом. Данный подход позволил получить композиты с регулярной трехмерной структурой ВОГ в матрице как полистирола, так и полипиррола, что привело к существенному улучшению значений удельной проводимости для такого рода систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-02-00918 А).

1. Marsden A.J., Papageorgiou D.G, Vallés C. et al. // 2D Mater. 2018. V. 5, P. 032003.
2. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Kim J., et al. (eds.) // Springer Series on Polymer and Composite Materials, 382 p.
3. Itapu B.M., Jayatissa A.H. // CSIJ. 2018. V. 23. P. 1-16.
4. Ionov A.N., Volkov M.P., Nikolaeva M.N. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 2519.
5. Zhang J., Qiu J., Liu J. // Rev. Adv. Sci. Engin.. 2014. V. 3. P. 48-65.
6. Ionov A.N., Volkov M.P., Nikolaeva M.N. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 403.
7. Рунов В.В., Бугров А.Н., Смыслов Р.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 113. С. 385-389.

СИНТЕЗ И СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВНИЕ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ $RbAg_4I_5$ И $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$

О.В. Бушкова[1], О.Г. Резницких[1], Т.В. Ярославцева[1], Н.А. Попов[1], Н.В. Урусова[1], А.А. Глухов[2], Ю.А. Добровольский[2]

[1]*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*

[2] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

Предложена новая методика твердофазного синтеза суперионных проводников $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$, облегчающая получение однофазного продукта. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано их термическое поведение в интервале температур от -160 до +190°C и подтверждено отсутствие полиморфных превращений. Методом рентгеновской дифракции уточнена кристаллическая структура и фазовый состав в интервале $0 \leq x \leq 1$, определены позиции атомов в кристаллической решётке фазы $MAgX_5$ (X=I, Br), построены концентрационные зависимости параметров и объёма решётки, проанализированы структурные изменения, вызванные замещением I-Br по подрешётке галогена. Показано, что транспортные свойства гомогенных образцов $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$ в интервале температур от -50 до +100 °C близки к таковым для $RbAg_4I_5$. Потенциал окисления, определенный методом пошаговой поляризации, составляет 0.78 В, что заметно выше, чем у $RbAg_4I_5$. Отсутствие фазовых переходов первого рода при температурах ниже температуры плавления в сочетании с высокой ионной проводимостью делает твердые растворы $CsAg_4Br_{3-x}I_{2+x}$ более привлекательным для низкотемпературных применений, а повышенная электрохимическая устойчивость – для использования в химических источниках тока по сравнению с $RbAg_4I_5$.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме №0320-2019-0005 (Рег. №НИОКТР АААА-А19-119102990044-6) и Института проблем химической физики РАН по теме № 0089-2019-0007 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119061890019-5).

ГАЗОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛОВ ЧЕРЕЗ ТРАНСПОРТНУЮ РЕАКЦИЮ С УЧАСТИЕМ МОНОФТОРИДА АЛЮМИНИЯ

Е.М. Вагизова[1], Р.А. Шишкин[2], В.С. Кудякова[2]
[1]*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*
[2]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*

Газофазный синтез широко применяется для получения различных по химическому составу (металлы, сплавы, неорганические соеднинения) и морфологии (нанопорошки, нанотрубки, нановолокна) материалов [1]. К преимуществам метода относятся возможность получать наноматериалы в одну стадию, варьировать крупность частиц получаемого продукта и использовать относительно невысокие температуры синтеза [1-3]. В работах [2-3] был продемонстрирован потенциал газофазного метода синтеза через транспортную химическую реакцию с участием монофторида алюминия. Монофторид алюминия является сильным восстановителем, способным активно реагировать с различными соединениями, образуя целевые продукты. В частности, с азотом с образованием нитрида алюминия [2] и диоксидом кремния с образованием металлического кремния [3]. Метод основан на следующих превращениях:

$$2Al + AlF_3^{(g)} = 3AlF^{(g)} \quad (1)$$

$$N_2^{(g)} + 3AlF^{(g)} = 2AlN + AlF_3^{(g)} \quad (2)$$

$$3SiO_2 + 6AlF^{(g)} = 3Si + 2AlF_3^{(g)} + 2Al_2O_3 \quad (3)$$

Учитывая доступность алюминия в РФ и относительно невысокие температуры синтеза (1000-1100 °С), а также высокую чистоту получаемых продуктов, предложенный метод является экономически-обоснованным. В настоящей работе исследована способность монофторида алюминия восстанавливать углерод из углекислого газа. Разработка эффективных методов утилизации углекислого газа является острой экологической и технологической проблемой, на решение которой уделяют много внимания и ресурсов. Учитывая особенности газофазного метода синтеза, возможно предположить получение углеродных нановолокон и нанотрубок этим способом. Утилизация углекислого газа в рамках предложенного метода происходит с участием AlF, полученного по реакции (1), в результате следующего превращения:

$$1.5CO_2^{(g)}+3AlF^{(g)}=1.5C+Al_2O_3+AlF_3^{(g)} \quad (4)$$

Стоит отметить, что реакция (4) носит только формальный характер и не характеризует процессы, происходящие в реакционном пространстве, поскольку согласно законам химической кинетики не существует реакций с молекулярностью выше трёх. С другой стороны, понимание механизма протекания процесса синтеза важно для подбора оптимальных технологических параметров, которые позволят повысить эффективность метода. В рамках работы было проведено термодинамическое моделирование процессов в системе $Al\text{-}AlF_3\text{-}CO_2$ с помощью программы HSC Chemistry 9.3.0, имеющей наиболее полную базу современных термодинамических взаимосогласованных данных. Предложен механизм протекания процесса утилизации углерода, состоящий из 3 стадий:

$$CO_2^{(g)}+AlF^{(g)}=CO^{(g)}+AlOF^{(g)} \quad (5)$$

$$CO^{(g)}+AlF^{(g)}=C+AlOF^{(g)} \quad (6)$$

$$3AlOF^{(g)}=Al_2O_3+AlF_3^{(g)} \quad (7)$$

Рассчитаны термодинамические параметры, характеризующие каждую стадию процесса, а также изменения равновесного состава продуктов синтеза в зависимости от температуры и давления в реакторе.

Работа выполнена при поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации (проект № МК-182.2022.1.3).

1. Chemical vapor deposition // Park J.H., Sudarshan T. S. (Eds.). 2001. V. 2. ASM international. P.P. 1-481.
2. Kudyakova V.S., Bannikov V.V. et al. // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. P. 260–262.
3. Shishkin R.A., Kudyakova V.S. et al // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2174. P. 020063.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА И ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ TiO_2-Cr_2O_3

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

Материалы на основе оксидов титана и хрома представляют значительный интерес с точки зрения использования их в различных областях промышленности. В частности, Е-фаза $Cr_2Ti_2O_7$ с шириной запрещенной зоны 2.65 эВ представляет собой многообещающий электродный материал для процессов преобразования солнечной энергии [1].

В связи с этим целью работы являлось исследование влияния метода синтеза на процесс фазообразования в системе TiO_2-Cr_2O_3 в целом и на возможность формирования Е-фазы $Cr_2Ti_2O_7$, в частности.

Для гомогенизации исходных компонентов использованы метод высокоэнергетического помола в среде изопропилового спирта (1000 об./мин.), метод соосаждения гидроксидов титана и хрома из водных растворов солей соответствующих металлов. Также был использован метод растворного горения. Полученные исходные смеси с соотношением компонентов в пересчете на оксиды Cr_2O_3:TiO_2 = 1:1 и Cr_2O_3:TiO_2 = 1:2, подвергались термообработке в широком диапазоне значений температуры (T=1000-1400°C) и продолжительности (1-24 ч.).

Полученные материалы исследовались методами физико-химического анализа.

Проведен анализ последовательности фазовых трансформаций исследуемых композиций в ходе термообработки.

Показано, что использованные в работе методы не дают возможности получить однофазный продукт, содержащий лишь, так называемую Е-фазу $Cr_2Ti_2O_7$. Однако использование метода соосаждения с последующей термообработкой позволяет получить преимущественно Е-фазу $Cr_2Ti_2O_7$ при температуре значительно ниже, чем в случае использования как классического твердофазного синтеза, так и твердофазного синтеза с применением дополнительного высокоэнергетического помола.

Определена ширина запрещенной зоны ряда полученных материалов.

1. Devi P.S. // J. Solid State Chem. 1994. V. 110. № 2. P. 345-349.

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНОГО ОКСИДА $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Mn_2O_{6-\delta}$

П.А.Ваньшина, В.С.Кудякова, А.Ю.Сунцов
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Благодаря высоким значениям ионной и электронной проводимости наряду с термодинамической устойчивостью в широких диапазонах pO_2 перовскитоподобные оксиды находят широкое применение в современных электрохимических устройствах. В частности, двойной манганит $PrBaMn_2O_{6-\delta}$ (PBM) с упорядоченной перовскитоподобной структурой обладает высокой электропроводностью, стабильностью при окислении/восстановлении, устойчивостью к коксованию и рассматривается в качестве перспективного электродного материала для симметричных твердооксидных топливных элементов. Для улучшения общей проводимости оксида может использоваться традиционный подход, а именно избирательное катионное замещение. Например, введение в PBM катионов меньшего радиуса может провоцировать уменьшение размеров элементарной ячейки и, соответственно, сокращение металл-кислородных связей. Поэтому в настоящей работе исследовано влияние частичного замещения ионов бария ионами Sr^{2+} на структуру и свойства PBM.

Оксид $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Mn_2O_{6-\delta}$ (PBSM) был синтезирован глицерин-нитратным методом с последующим отжигом в воздушной атмосфере при температуре 1450°C. С использованием данных порошковой рентгеновской дифракции была установлена кристаллическая структура и рассчитаны параметры решетки полученного оксида. PBSM кристаллизуется на воздухе в тетрагональной структуре с пространственной группой *I4/mcm* и сохраняет фазовую стабильность по мере понижения парциального давления кислорода в газовой фазе до $pO_2 \sim 10^{-12}$ атм, при этом происходит увеличение объема решетки со смещением соотношения *c*/*a* в сторону кубической модификации. В более восстановительных условиях наблюдается фазовое разложение с образованием оксидов марганца (II, III) и празеодима, манганитов бария и стронция.

Равновесное содержание кислорода в оксиде как функцию его парциального давления в газовой фазе определяли методом кулонометрического титрования при постоянных температурах в диапазоне 750–950°C. Была предложена модель дефектной структуры,

адекватно описывающая полученные экспериментальные данные. Восстановление катионов марганца рассматривалось как реакция оксида на взаимодействие с газовой фазой, а внутренние процессы диспропорционирования ионов марганца и разупорядочения кислородных вакансий определяют равновесие дефектов. Разупорядочение кислородных вакансий возникает из-за различия в ионном радиусе А-катионов и, соответственно, в энергии образования кислородной вакансии в различных катионных окружениях. В результате теоретического моделирования определено, что в первую очередь кислородные вакансии образуются в окружении катионами празеодима, а затем происходит кислородный обмен с позициями в окружении бóльших по среднему ионному радиусу А-катионов. По предложенным моделям рассчитаны равновесные концентрации дефектов.

Изотермические зависимости электропроводности от парциального давления кислорода были измерены четырехзондовым методом на постоянном токе. Увеличение электропроводности PBSM с ростом температуры указывает на полупроводниковый тип проводимости, а отрицательные значения термоЭДС – на электронный тип носителей заряда. Общая проводимость PBSM превосходит таковую для базового манганита, что в совокупности с повышенной устойчивостью к воздействию углекислого газа делает материал привлекательным для использования в качестве катодов ТОТЭ.

ДИАМАНЫ: ДВУМЕРНЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПЛЕНКИ И ИХ СВОЙСТВА

Л.А. Варламова, К.В. Ларионов, С.В. Ерохин, П.Б. Сорокин
НИТУ «МИСиС», Ленинский пр-т, 4, Москва, 119049

Диаманы – квазидвумерные алмазные плёнки нанометровой толщины. Их выдающиеся механические и электронные свойства делают диаманы перспективными в области создания композитных материалов, электронике и оптике [1-3].

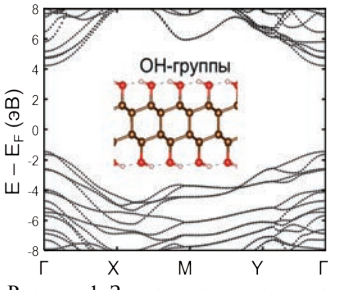


Рисунок 1. Зонная структура диамана, пассивированного OH- группами

Одним из способов получения двухслойных диаманов является их синтез из биграфена путем химически индуцированного фазового перехода. Процесс протекает за счет сорбции на поверхность биграфена различных функциональных групп, из-за чего атомы углерода переходят из sp^2- в sp^3-гибридизованное состояние.

В данной работе мы изучили структуру и свойства диамановых пленок, функционализированных гидроксильными и пероксидными группами, а также атомами водорода. Изучена стабильность таких диаманов и описаны их электронные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-12-00399).

1. Chernozatonskii L.A. et al. // JETP Letters. 2009. V. 90. P. 134–138.
2. Erohin S.V. et al. // Small. 2020. V. 16. P. 2004782.
3. Sorokin P.B., Yakobson B.I. // Nano Lett. 2021. V. 21. P. 5475–5484.

ПИРОФОСФАТ ЦИНКА $Zn_2P_2O_7$ КАК НОВЫЙ МАТЕРИАЛ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ХИТ

Д.А. Ватлин, Н.А. Попов, О.Г. Резницких, О.В. Бушкова
Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург, Россия

В данной работе в качестве активного компонента положительного электрода полностью твердотельного ХИТ впервые использован пирофосфат цинка $Zn_2P_2O_7$ [1]. Соединение получено в двух полиморфных модификациях методами твердофазного синтеза и ионного обмена. На основе полученных материалов собраны макеты первичных ХИТ Ag | $RbAg_4I_5$ | $Zn_2P_2O_7$, исследованы их электрохимические характеристики. Значение НРЦ ячеек составляет 640-650 мВ, лишь незначительно изменяясь в интервале температур -50...+100 °С. Обнаружена высокая чувствительность электроактивных свойств $Zn_2P_2O_7$ к парам воды, предположительно обусловленная обратимыми изменениями структуры материала за счёт встраивания молекул воды или анионов OH^- в кристаллическую решётку.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

1. О.В. Бушкова, Д.А. Ватлин, Н.А. Попов, О.Г. Резницких, Т.В. Ярославцева, А.А. Глухов, А.Е. Укше, Ю.А. Добровольский. Ячейка химического источника тока. Патент РФ № 2776736, опубл. 26.07.22, бюл. № 21.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ИТТРИЙ- И ГАДОЛИНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $BaLa_2In_2O_7$

Е.М. Веринкина, И.Е. Анимица, Д.В. Корона,
А.О. Бедарькова, Н.А. Тарасова
Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Одной из важных задач современной химии твердого тела является поиск соединений с высокими значениями протонной проводимости. Слоистые перовскиты со структурой Раддлесдена-Поппера, общая формула которых $A_{(n-1)}A'_2B_nX_{(3n+1)}$, могут проявлять протонную проводимость, при этом ее величина может варьироваться в пределах нескольких порядков в зависимости от химического состава соединений и присутствия допантов.

Метод *гетеро*валентного допирования является наиболее распространенным способом получения материалов с улучшенными транспортными свойствами. С использованием этого метода было получено значительное количество твердых растворов, для которых введение допанта приводило к росту электропроводности. При этом, для слоистых перовскитов было показано [1], что изменение радиуса допанта (то есть, геометрического фактора) оказывает более значимое влияние на подвижность ионных носителей (в том числе, протонов), и, следовательно, на ионную проводимость, нежели тип разупорядочения (концентрация и вид дефектов). В результате, метод *изо*валентного допирования, при котором радиусы иона-допанта и матричного иона различаются, может приводить к значимому повышению ионной проводимости материалов.

В данной работе изучены иттрий- и гадолиний-замещенные сложные оксиды на основе $BaLa_2In_2O_7$. Введение гадолиния Gd^{3+} (r=1.107 Å [2]) осуществлялось в подрешетку лантана (r=1.216 Å [2]), а иттрия (r=0.90 Å [2]) – в подрешетку индия (r=0.80 Å [2]). Твердофазный синтез образцов был проведён из предварительно прокаленных оксидов и карбонатов соответствующих металлов. Синтез проводился на воздухе при ступенчатом повышении температуры в интервале 800 − 1200°C с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде гексана.

Методом импедансной спектроскопии были исследованы электрические свойства фаз в широком диапазоне температур и

парциального давления кислорода при различных значениях парциальных давлений паров воды. На основании проведенных измерений были сделаны соответствующие выводы о влиянии содержания допанта на протонную проводимость. Проведено сравнение величин электропроводности со слоистыми перовскитами на основе $BaLaInO_4$.

1. Tarasova N.A., Animitsa I.E. // Materials. 2022. V. 15, P. 114.
2. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751–767.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВОЙ ШПИНЕЛИ РАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ

Е.В. Владимирова, Д.И. Переверзев, В.Д. Журавлев, А.В. Дмитриев
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Двойные и тройные оксиды 3d металлов (кобальта, никеля, марганца, меди, цинка, железа и т.п.) широко исследуются для создания суперконденсаторов, анодов ЛИА и других электрохимических накопителей энергии. Среди оксидных материалов никель-кобальтовая шпинель $NiCo_2O_4$ наиболее перспективна для применения в качестве суперконденсаторов за счет превосходной электропроводности и высокой электрохимической активности.

Электрохимические, высокочастотные, каталитические и другие свойства оксидов, весьма чувствительны как к сочетанию различных типов катионов, их способности к перемене степени окисления, так и к методу синтеза, определяющего морфологию, размерность, пористость, удельную поверхность данных материалов.

Данная работа посвящена разработке методов получения шпинели $NiCo_2O_4$ и исследованию влияния условий синтеза на морфологию, удельные и структурные характеристики образцов.

Порошки $NiCo_2O_4$ получены методами SCS с разными вариантами топлива, термолизом соосажденных оксалатов, ультразвуковым спрей-пиролизом нитратных растворов и термогидролизом смеси нитратов. Нестабильность структуры шпинели $NiCo_2O_4$ выше 400−450^oC ограничивает возможность ее получения методом SCS с применением высокоэнергетического топлива, такого как, глицин. Более эффективным оказалось использование двухкомпонентного топлива (глицин + лимонная кислота) при $\Sigma\phi < 0.8$. Другими эффективными способами синтеза $NiCo_2O_4$ показали себя термогидролиз нитратов и термолиз соосажденных оксалатов никеля и кобальта. Все методы приводят к получению порошков разной морфологии (Рис. 1). Методом SCS получены порошки, состоящие из субмикронных частиц, сросшихся в агломераты. При термогидролизе нитратов была получена смесь частиц в виде коротких проволочек и сфер неправильной формы, со средним размером 1-2 мкм. Образцы, синтезированные термолизом оксалатов, имеют цветкообразную морфологию и обладают максимальной удельной поверхностью 65 $м^2/г$ и объемом пор 0,4 $см^3/г$. Образцы после ультразвукового спрей-пиролиза представлены гладкими полыми сферами со средним диаметром 1-2 мкм.

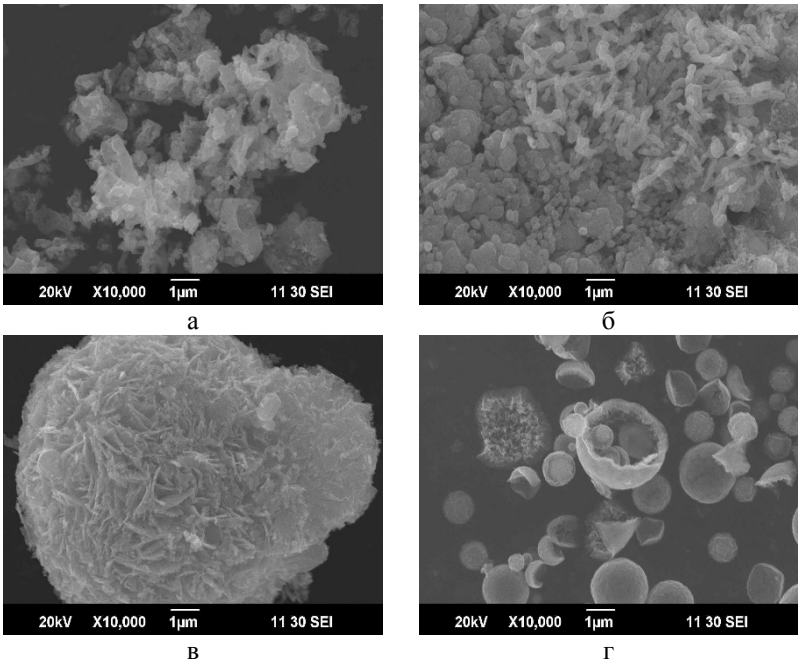


Рисунок 1. СЭМ-порошков $NiCo_2O_4$, синтезированных методами SCS (а), термогидролизом нитратов (б), термолизом соосажденных оксалатов (в) и ультразвуковым спрей-пиролизом (г).

Мезопористая структура доминирует в порошке $NiCo_2O_4$, полученном методом ультразвукового спрей-пиролиза, а широкое распределение мезо- и макропор найдено в материалах, синтезированных термолизом оксалатов. В порошках, полученных методом гидротермолиза, доминирует макропористая структура.

Таким образом, подобраны условия изготовления однофазной шпинели для каждого метода синтеза, рассмотрена морфология полученных образцов, изучена пористая структура материала, оценена мезопористость порошков.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНОЙ ФАЗЫ CuS НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu_2SnS_3

Ю.Н. Власов[1], Г.И. Котов[1], А.В. Буданов[1], Е.В. Руднев[2]
[1]*ФГБОУ ВО ВГУИТ, просп. Революции, 19, Воронеж, 394036*
[2]*ФГБОУ ВО ВГУ, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018*

Тройной прямозонный полупроводник p-типа электрической проводимости Cu_2SnS_3 (CTS) привлёк пристальное внимание исследователей в области неорганических тонкопленочных солнечных элементов (СЭ) за счёт простой технологии синтеза, малой себестоимости и нетоксичности входящих в его состав элементов [1].

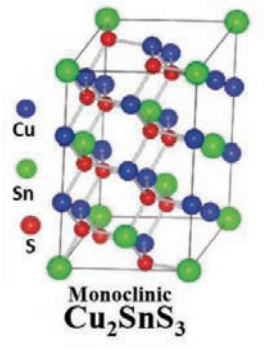


Рисунок 1. Кристаллическая структура упорядоченной модификации Cu_2SnS_3.

В 2019 году опубликован обзор [2], в котором рассмотрены 227 работ по теме использования сульфидов медиолова в конструкции СЭ. Большой объём накопленных в настоящее время данных по структурным, оптическим и электрическим характеристикам синтезированных слоёв CTS не позволяет выявить однозначной корреляции между результатами исследования кристаллической структуры и оптическими, а также электрическими свойствами его тонкоплёночных фаз. Проблема заключается в том, что фазовый состав плёнок CTS существенно зависит от способа получения и достичь однородности по фазовому составу не всегда удаётся. Кроме того, CTS может кристаллизоваться в кубической, тетрагональной или моноклинной модификациях в зависимости от степени упорядочения в катионной подрешётке.

Наилучших результатов по качеству плёнок CTS с точки зрения фазовой однородности и воспроизводимости результатов получается достичь предварительным нанесением металлических слоев заданного состава на подложку с последующим реактивным термическим отжигом в содержащей серу среде [3]. Существенными факторами, влияющими на однородность фазового состава, являются температура обработки и

давление паров серы [4]. По результатам исследования эффекта Холла слои CTS имеют p-тип электрической проводимости. Концентрация носителей заряда – дырок – в однородных по фазовому составу слоях CTS стехиометрического состава имеет порядок 10^{19}–10^{20} см$^{-3}$ [5] и снижается по мере обеднения медью. Значения подвижности дырок меняются от десятков до сотен см^2/(В·с) по мере перехода от тетрагональной (с частичным упорядочением катионов) к моноклинной модификации (с максимальной степенью упорядочения) [6].

СЭ на основе CTS с наибольшим КПД (6,7 %) удалось создать за счёт неравномерного по глубине плёнки распределения примеси Ge, что позволило сформировать на основе CTS материал с переменной по толщине слоя шириной запрещённой зоны полупроводника для расширения его спектральной фоточувствительности [7]. Этот результат в разы ниже прогнозируемых моделированием значений КПД: 16% для СЭ из чистого CTS и 20% для СЭ с варизонным слоем CTS с примесью Ge [8]. Открытым остаётся вопрос конструкции тонкоплёночных СЭ на основе халькогенидов Cu и Sn, в частности требуется понять свойства гетерограниц и переходных буферных слоёв, которые позволили бы достичь максимально возможного КПД. Вместе с тем, остаётся неясной роль рекомбинационных и определяющих их физико-химических процессов в области p-n перехода. Очевидно, что совершенная граница раздела между p и n слоями гетероперехода будет во многом определять величину КПД. Не ясна также роль собственных дефектов в рекомбинационных процессах внутри кристалла этого материала.

Коллективом авторов данной работы предложена методика формирования тонких плёнок CTS в две стадии: предварительное нанесение на подложку металлического слоя – прекурсора из сплава Cu-Sn заданного состава с последующим термическим реактивным отжигом в парах серы в условиях графитовой камеры квазизамкнутого объёма. Особенностью предложенного способа формирования сульфида является использование в качестве прекурсора однородной по составу металлической плёнки, в то время как в других опубликованных работах используются многослойные прекурсоры, полученные напылением меди и олова. По нашему мнению, такой подход позволяет избежать проблем с фазовой неоднородностью слоёв синтезированного сульфида. К примеру, в работе [9] обсуждается роль порядка чередования слоёв прекурсора из Cu и SnS_2 на фазовый состав синтезированного сульфида. Во всех случаях авторами [9] наблюдается присутствие примесной фазы CuS. Это вещество является вырожденным полупроводником p-типа проводимости, наличие

которого в составе плёнки CTS по нашему опыту снижает удельное сопротивление на порядки величины даже в том случае, когда на спектрах рентгеновской дифракции оно обнаруживается в следовых количествах или даже не наблюдается вовсе. В последнем случае наличие или отсутствие CuS в плёнке CTS помимо электропроводности удаётся проконтролировать на спектрах оптического поглощения в диапазоне энергий квантов от 0,4 до 1,2 эВ.

Поверхностное сопротивление синтезированных образцов исследовалось четырехзондовым методом как на стандартном вычислительно-измерительном комплексе УЭС при комнатной температуре, так и на установке собственного изготовления от температуры жидкого азота до комнатной. Исследование температурной зависимости концентрации носителей заряда и их подвижности проводилось с помощью эффекта Холла методом Ван-дер-Пау на установке Ecopia HMS-5500. Установлено, что для образцов CTS, содержащих примесь CuS, температурная зависимость сопротивления линейно нарастает с ростом температуры, что происходит за счёт снижения подвижности дырок. Для образцов CTS без примеси CuS характерна Аррениусовская зависимость сопротивления от температуры с энергией активации ~0,02 эВ за счёт увеличения концентрации дырок на порядки величины по мере нагрева образца, что соответствует активации мелких акцепторных уровней, связанных с собственными дефектами кристалла, таких как вакансии олова (V_{Sn}) или дефекты перестановки – медь на месте олова (Cu_{Sn}) [2].

Таким образом, найдены технологические условия синтеза однородной по фазовому составу плёнки Cu_2SnS_3 без включения примесных фаз, что является полезным для разработки технологии СЭ на основе этого сульфида.

1. Shelke H.D. et al. // Surfaces and Interfaces. 2017. V. 9. P. 238-244.
2. Reddy V.R.M. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2019. Vol. 76, P. 39-74.
3. He Mingrui et al. // J. Alloys Compnd. 2017. V. 701, P. 901-908.
4. Guan Pin-Wen et al. // Solar Energy. 2017. V. 155, P. 745-757.
5. Pallavolu M.R. et al. // Applied Surface Science. 2018. V. 462, P. 641-648.
6. Baranowski L.L. // Phys. Rev. Applied. 2015. V. 4, P. 044017.
7. He Mingrui et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2018. V. 174, P. 94–101.
8. Jiang Jie // Solar Energy. 2019. V. 194, P. 986–994.
9. Zaki, M.Y. et al. // Sci Rep. 2022. V. 12, P. 7958.

ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Д.Ю. Воропаева, А.Б. Ярославцев
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31

Литиевые аккумуляторы с металлическим анодом являются перспективной заменой литий-ионных благодаря возможности достижения высоких значений плотности энергии. Существенной проблемой при их конструировании является прорастание дендритов через сепаратор, что делает эти аккумуляторы небезопасными и ограничивает их коммерческое применение. Использование гель-полимерных электролитов на основе ионообменных мембран, сольватированных апротонными растворителями, преимуществом которых является отсутствие транспорта противоионов во время работы аккумулятора, может понизить рост дендритов и улучшить электрохимические характеристики литиевых аккумуляторов. В настоящей работе были исследованы характеристики мембран на основе поли(стирол-этилен-бутилена), содержащего функциональные фенилсульфонил-имидные группы (SSEBS), сольватированные смесью на основе этиленкарбоната и диметилацетамида, для их применения в литиевых аккумуляторах.

Мембраны SSEBS были получены по методике, описанной в [1]. Полимерные электролиты были получены путем выдерживания мембран в смеси растворителей этиленкарбонат–диметилацетамид (ЭК-ДМАА). Ионная проводимость определялась методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 3 МГц – 1 кГц. Окно электрохимической стабильности было определено линейной вольтамперометрией со скоростью развертки 1.0 мВ $с^{-1}$. Для этого образец мембраны помещали между электродом из нержавеющей стали (SS, в качестве рабочего электрода) и литиевым электродом (в качестве противоэлектрода и электрода сравнения) и собирали в корпус аккумулятора «кнопочного» типа CR2032 (Coin-type cell). Числа переноса были определены методом Брюса-Винсента путем измерения электрохимического импеданса симметричной ячейки Li|Li до и после поляризации при 10 мВ в течение 2 ч. Гальваностатическое циклирование проводили при плотности тока 0.1 мА $см^{-2}$ в симметричных ячейках Li|Li. Время одного цикла составляло 1 ч. Электрохимическое тестирование ячейки $LiFePO_4$@C|SSEBS|Li проводилось в гальваностатическом режиме при скоростях 0.1C (ток 17 мА $г^{-1}$) – 1C (ток

170 мА $г^{-1}$) в диапазоне потенциалов 2.5 – 4.1 В в гальваностатическом режиме.

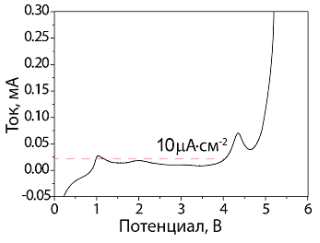


Рисунок 1. Вольтамперограмма SS|Li ячейки с электролитом SSEBS-ЭК-ДМАА.

Полученные после сольватации полимерные электролиты представляли собой набухшие на 162% пленки толщиной ~97 мкм с ионной проводимостью при комнатной температуре 0.6 мСм·$см^{-1}$ и числом переноса лития 0.91. Значения ионной проводимости полученного электролита превосходят значения, характерные для большинства полимерных электролитов, и соответствует требованиям к электролитам в литиевых аккумуляторах. На вольтамперограмме ячейки SS|Li (Рис. 1) выше 4.1 В отн. Li/Li^+ наблюдается резкий рост плотности тока, соответствующий восстановлению электролита.

Для оценки стабильности электролита по отношению к литиевым электродам были собраны симметричные ячейки Li|Li и протестированы путем проведения гальваностатического циклирования при плотности тока 0.1 мА·$см^{-2}$ (Рис. 2). На кривых наблюдается постепенный рост напряжения с увеличением количества циклов. При этом стоит отметить отсутствие поляризационных кривых при циклировании ячейки с SSEBS, что указывает на отсутствие движения анионов в процессе работы ячейки.

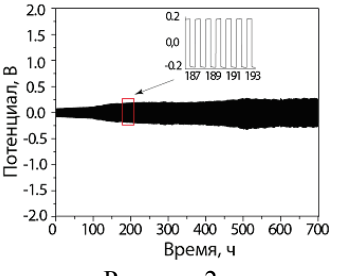


Рисунок 2. Гальваностатическое циклирование симметричной ячейки Li|Li.

Для оценки электрохимических характеристик литиевого аккумулятора с электролитом на основе SSEBS-Ph, сольватированного ЭК-ДМА, ячейки LFP@C|Li были протестированы при различных скоростях заряда-разряда (Рис. 3). Начальная емкость ячейки составила 100 мАч/г, что на ~28% ниже емкости ячейки со стандартным жидким электролитом на основе 1М $LiClO_4$ в смеси ЭК-ДМК, что можно объяснить более низкой

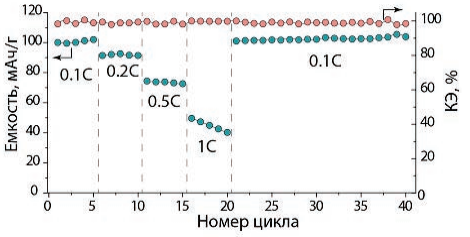


Рисунок 3. Емкость и кулоновская эффективность (КЭ) ячейки $LiFePO_4$@C|SSEBS-Ph-ЭК-ДМА|Li при разных скоростях циклирования.

ионной проводимостью мембранного электролита по сравнению с жидким. При повышении скорости циклирования ем-кость ячейки падает до 91, 74 и 50 мАч/г для скоростей 0.2C, 0.5C и 1C, соответственно. Однако при возвращении к скорости 0.1C емкость восстанавливается и даже несколько повышается с увеличением количества циклов. Известно, что при высоких скоростях процессы заряда-разряда регулируются диффузией ионов через электролит и границу раздела электрод/электролит. Восстановление первоначальной емкости ячеек, свидетельствует о том, что при повышении скорости циклирования не произошло деградации материала, а падение емкости при высоких скоростях связано с кинетическими ограничениями. Стоит также отметить, что кулоновская эффективность ячейки с мембраной составляет ~100% для всех скоростей, по сравнению с 95.4% для ячейки с жидким электролитом.

Циклирование ячейки при скорости 0.2C приводит к постепенному падению емкости: в течение 18 циклов емкость падает с 77 до 51 мАч/г, что соответствует скорости падения емкости 1.8%/цикл (Рис. 4). При этом кулоновская эффективность остается высокой и в среднем составляет 96.4%.

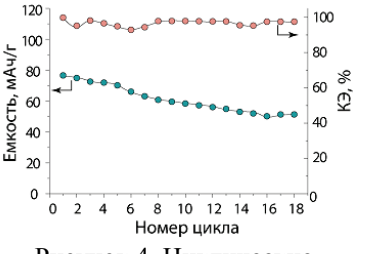


Рисунок 4. Циклические характеристики ячейки $LiFePO_4$@C|SSEBS-Ph-ЭК-ДМА|Li при скорости циклирования 0.2C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант 21-73-20229.

1. Voropaeva D., Golubenko D., Merkel A., Yaroslavtsev A. // J. Membr. Sci. 2020. V. 601. P. 117918.

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГЕНЕРАТОРОВ И НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Д.Ю. Воропаева, Д.В. Голубенко, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев
ИОНХ РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991

Изменения в энергетическом секторе определяются борьбой за улучшение экологической ситуации. Наиболее существенные из них связаны с энергосбережением и переходом на возобновляемые источники энергии. Длительное время производство первичной энергии удваивалось каждые 30 лет, но в последние годы рост энергопотребления удалось остановить. Позиции нефти как основного энергоносителя постепенно ослабевают и существует мнение, что на смену ей придет альтернативная, возобновляемая энергетика. В ее основе, в первую очередь будет лежать использование энергии солнца и ветра. Однако стохастичность природных явлений диктует необходимость их совместного использования с накопителями энергии [1], среди которых в настоящий момент выделяются литий-ионные аккумуляторы [2], отличающиеся высокой эффективностью и надежностью. В то же время из-за ограниченности запасов и резким ростом цен на литий, в большой энергетике произойдет переход к пост-литиевым, в первую очередь натрий-ионным и натрий-серным аккумуляторам [3]. Недостатком металл-ионных аккумуляторов является быстрый саморазряд. Поэтому для погашения сезонных колебаний будет использоваться водородный цикл [1]. Кроме того, как металл-ионные аккумуляторы, так и топливные элементы востребованы в качестве источников резервного электроснабжения и в транспортных средствах. Интерес к водородной энергетике поддерживается и тем, что большинство развитых стран, включая Россию, приняли программы развития водородной энергетики.

Работа большинства коммерчески востребованных низкотемпературных топливных элементов основано на перфторированных сульфокатионитных мембранах типа Нафион или их аналогов Аквивион, отличающихся более короткой боковой цепью и улучшенными транспортными свойствами за счет более высокой ионообменной емкости [4]. Однако в большинстве электрохимических устройств их использование ограничивается их высокой стоимостью. Поэтому ведутся поиски их более дешевых аналогов с высокими значениями ионной проводимости и низкой газопроницаемостью. Такие мембраны можно получить с использованием прививочной полимеризации [5]. Пожалуй, наибольшей проблемой таких мембран на настоящее время

является их деградация, связанная с деградацией полимерной цепи. В этой связи перспективным является поиск мембран на основе более стабильных, в частности, перфторированных или частично перфторированных полимерных цепей. Высокая стоимость низкотемпературных топливных элементов во многом определяется также использованием платиновых катализаторов и необходимостью глубокой очистки водорода из-за необратимой сорбции монооксида углерода на катализаторе. Поэтому существенное внимание уделяется созданию топливных элементов на основе анионообменных мембран, которые в перспективе позволят использовать бесплатиновые катализаторы и неперфторированные мембраны [6,7]. Понижение чувствительности к примесям CO может достигаться за счет перехода к использованию мембран на основе полибензимидазола, допированного фосфорной кислотой [8], или твердооксидных топливных элементов, работающих при температурах порядка 700-900ºC [9]. Однако каждому из этих типов мембран и топливных элементов на их основе присущи свои недостатки.

Работа современных металл-ионных аккумуляторов основана на использовании жидких электролитов, создающих ряд проблем, связанных в первую очередь с безопасностью и стабильностью их работы. Перспективными подходами становятся использование твердых электролитов на основе неорганических соединений лития или натрия, а также полимерных мембран в литиевой или натриевой форме допированных апртонными растворителями [10]. В качестве перспективных подходов генерации энергии можно рассматривать создание проточных батарей [11] и установок на основе обратного электродиализа [12], также использующих ионообменные мембраны.

Работа выполнена при финасовой поддержке РНФ, проект №21-73-20229.

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 627-643.
2. Voropaeva D.Yu., Safronova E.Yu. et al. // Mendeleev Commun. 2022. V. 32. P. 287.
3. Anishchenko D.V., Zakharkin M.V. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P.136761.
4. Прихно И.А., Сафронова Е.Ю. и др. // Мембр. мембр. технол. 2020. Т. 10. С. 273.
5. Golubenko D.V., Pourcelly G. et al. // Separ. Purif. Technol. 2018. V. 207. P. 329-335.
6. Xiao X., Shehzad M.A., Aqsa Y. et al. // J. Membr. Sci, 2020. V. 597. P. 117776.
7. Golubenko D.V. et al. // J. Power Sources. 2021. V. 511. P. 230460.
8. Kalathil A., Raghavan A. et al. // Polymer-plastics Technol. Mater. 2019. V. 58. P. 465.
9. Касьянова А.В. и др. // Мембр. мембр. технол. 2020. Т. 10. С. 273-280.
10. Воропаева Д.Ю. и др. // Успехи химии. 2020. Т. 89. С. 1132-1155.
11. Díez E.S., Ventosa E. et al. // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228804.
12. Golubenko D.V. et al. // J. Power Sources. 2021. V. 511. P. 230460.

CHARACTERIZATION OF Co- AND/OR Cr-DOPED (La,Sr)FeO_3 PEROVSKITES: DFT STUDY AND EXPERIMENT

M. Gao[1], L. Ding[1], G. Darling[2], E.Yu. Konysheva[3]

[1]*Department Chemistry, Xi'an Jiaotong-Liverpool University, Suzhou, 215123, China*
[2]*Department Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, L69 7ZD, UK*
[3]*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, 620016, Russia*

The development of electrode materials is needed to make solid oxide fuel cell (SOFC) technology viable and reduce the operating temperature. It is reported that $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ is a potential mixed electronic and ionic anode material; however, rational optimization of its elemental composition is necessary to insight the correlation with its electronic structure, because the microstructure, the synthesis method, and even fuel cell fabrication also affect the electrochemical performance. It is also important for the understanding of the cathode performance in the SOFC since $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ could form due to the incorporation of chromium from the vapor phase (CrO_3 or $CrO_2(OH)_2$) into the perovskite structure as Cr-containing steels are used as interconnects.

$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Cr_{0.05}Co_{0.15}Fe_{0.8}O_3$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-y}Cr_yO_3$ (y = 0.2, 0.4, 0.6) were synthesized by sol-gel method. The compounds are all single phase and in orthorhombic symmetry as characterized by X-ray diffractions. Because of the relatively close ionic radii of Cr, Co, and Fe, the degree of Cr doping does not influence the crystal structure and symmetry, but the lattice parameters change in a non-linear way with the Cr-doping degree.

The density functional theory plus U (DFT+U) calculations were used to investigate the electronic structure of $La_{0.75}Sr_{0.25}Co_{0.25}Fe_{0.75}O_3$, $La_{1-x}Sr_xCo_{0.1875}Fe_{0.75}Cr_{0.0625}O_3$ (x=0.25, 0.375), and $La_{0.75}Sr_{0.25}Fe_{1-y}Cr_yO_3$ (y= 0.25, 0.375, 0.5, 0.75): a spin state of the cations at the B-site, Bader charge of ions, total and partial density of state.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ В СИСТЕМЕ MgO-SiO_2-$MgTiO_3$-H_2O

Э.Н. Гатина, Т.П. Масленникова, В.Л. Уголков
ФГБУН ИХС РАН, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург,199034

Возможность улучшения некоторых свойств гидросиликатной трубчатой матрицы привела к расширению спектра использования гидросиликатных соединений в различных областях материаловедения. Модификации нанотрубок $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ путем введения в структуру ионов титана была начата различными группами [1-3]. Показано, что допирующий элемент находится в составе внешнего октаэдрического слоя MgO_6. Установлено, что добавка в реакционную смесь коммерческого реактива TiO_2 не препятствует образованию нанотрубок хризотила. Однако монофазный продукт получен не был, помимо нанотрубок в качестве примесей наблюдались остатки TiO_2 в виде анатаза, количество которого уменьшалось при повышении температуры гидротермального синтеза, что приводило к образованию наночастиц гейкелита $MgTiO_3$ и карроита $MgTi_2O_5$.

В данной работе в качестве источника титана был использован заранее синтезированный $MgTiO_3$.

Титанат магния был получен методом твердофазного синтеза из смеси $MgCO_3$ («ч.д.а») и TiO_2 (в форме анатаза «Aldrich»). Стехиометрическое количество компонентов перемешивали в планетарной мельнице и прессовали таблетки, которые подвергали ступенчатому обжигу 850 - 1100 - 1250 °С. Синтез гидросиликатов магния, допированных ионами титана, осуществляли в гидротермальных условиях в водных растворах NaOH с концентрацией 1 и 1.5 мас. % при температурах 300, 350 и 400 °С и давлении 70 МПа. Компоненты были взяты в расчете на стехиометрию хризотила $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Синтезированные образцы были охарактеризованы с помощью физико-химических методов (химический анализ, РФА, ИК спектроскопия, ПЭМ, метод низкотемпературной адсорбции (БЭТ), ДСК+ТГ).

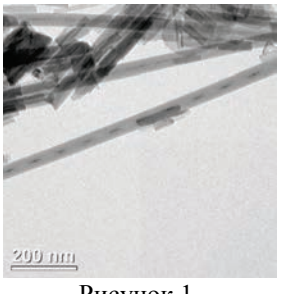


Рисунок 1.

По результатам РФА и ПЭМ установлено, что в гидротермальных

условиях кристаллизуются преимущественно гидросиликатные нанотрубки (Рис. 1), наночастицы титаната магния и слоистые нанолисты со структурой монтмориллонита. Результаты микрозондового анализа, подтвердили вхождение ионов титана в структуру полученных наночастиц, что указывает EDX–спектр от единичной нанотрубки. Увеличение количества щелочи в гидротермальном растворе до 1.5 мас. % и добавка избытка исходного оксида кремния SiO_2 в гидротермальный флюид приводит к значительному снижению количества примесных фаз монтмориллонита и энстатита $MgSiO_3$.

Исследование термического поведения Ti-содержащих наночастиц гидросиликата магния, полученного в разных условиях, показало, что интервалы эффектов и потери массы для образцов каждой серии находятся в одних и тех же диапазонах значений. Следует отметить, что потеря массы существенна до 16.7 % для образца, синтезированного в 1.5 мас. % растворе и с избытком оксида кремния SiO_2, что говорит о большем количестве сорбированной воды на поверхности полученных Ti-содержащих наночастиц. При T=805-880 °C зафиксирован экзотермический эффект у всех представленных образцов, связанный с образованием ортосиликата магния со структурой форстерита.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).

1. Bloise A. // Plinius. 2006. N. 32. P. 70-75.
2. Cozak D., Barbeu C., Gauvin F. et al. // Can. J. Chem. 1983. V. 61. P. 2753–2760.
3. Maslennikova T.P., Korytkova E.N., Gatina E.N. et al. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 42. N.6. P. 627–630.

АТТЕСТАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДАМИ ЯМР И ЯГР

А.Ю. Гермов, Д.А. Прокопьев, А.С. Конев,
Б.Ю. Голобородский, И.А. Курмачёв
ФГБУН Институт Физики Металлов УрО РАН, Екатеринбург, 620108

Магнитные наночастицы в настоящее время широко используются благодаря их свойствам и технологичности [1]. Магнитные характеристики частиц на основе оксидов довольно низкие. Поэтому особый интерес представляют частицы типа ядро-оболочка, содержащие металл или сплав [2]. В этом исследовании мы улучшили магнитные свойства наночастиц с углеродным покрытием.

Магнитные наночастицы Fe_xCo_{1-x}@C (x = 0.4 – 0.8) были получены методом газофазного синтеза [2,3]. Исходный материал получали спеканием порошков Fe и Co при 1050 °C в вакууме (P = 10^{-4} мм.рт.ст.). Наночастицы Fe_xNi_{1-x}@C (x=0.25; 0.5; 0.75) были приготовлены тем же методом, но путём подачи проволок Fe и Ni в камеру синтеза. Затравочный материал помещали в камеру индукционной левитационной плавки, в которой расплавленная капля находилась в газовой смеси (P = 150 мм.рт.ст.) аргона и изобутана. Образцы представляли собой порошки, средний размер частиц в которых составляет около 9 нм.

На основе данных ЯМР ^{59}Co в нулевом внешнем магнитном поле и мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe мы определили, что после гомогенизирующего отжига частиц $Fe_{0.55}Co_{0.45}$@C в структуре сформировался упорядоченный сплав ($Fe_{0.5}Co_{0.5}$) без растворенного углерода внутри, а также подтвердили отсутствие карбидных фаз.

Комплексный анализ наведённых сверхтонких полей с помощью ЯМР ^{61}Ni и мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe показал, что частицы Fe_xNi_{1-x}@C (x=0.25; 0.5; 0.75) содержат твердый раствор $Fe_xNi_{1-x}C_y$ и локальные конфигурации NiC_n и FeC_n. Это позволяет выделить сигналы ЯМР ^{61}Ni от сплавов FeNi (H_{hf} = 90 кЭ), которые в литературных данных отсутствуют.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-72-00007).

1. Huber D.L. // Small, 1, 482–501 (2005).
2. Uimin M.A. et al. // Phys. Met. Metallogr. 2019. V. 120. P. 228-232.
3. Yermakov A.Y. et al. // Materials Letters, 2019, V. 254, P. 202-205.

СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x=0.1 – 0.9)

И.Б. Головачев, А.А. Трушников, И.Л. Иванов, Н.Е. Волкова, В.А. Черепанов

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, 620002

Исследование перовскитоподобных фаз состава $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ (где A – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом A', а B и B'- атомы 3d-металла) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т.д. Поэтому, целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1–0.9) в зависимости от температуры на воздухе.

Образцы общего состава $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1–0.9) были синтезированы по стандартной глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт замещенные твердые растворы являются однофазными в интервале x = 0.1–0.5. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была проиндексирована в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $P\,m\,\bar{3}\,m$).

Значение абсолютной кислородной нестехиометрии в оксидах $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (x = 0.1–0.5, Δx = 0.2) определяли термогравиметрически. Показано, что обмен кислородом с газовой фазой начинается при температуре 300-350°C. Увеличение содержания кобальта приводит уменьшению содержания кислорода.

Для образцов $Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (при x = 0.1, 0.3, 0.5) были получены зависимости относительного линейного расширения от температуры и рассчитаны коэффициенты термического расширения.

Зависимости проводимости от температуры и парциального давления кислорода были получены 4-х контактным методом для

$Sm_{0.1}Ba_{0.9}Fe_{0.9}Co_{0.1}O_{3-\delta}$. Температурная зависимость общей электропроводности, полученная на воздухе, имеет экстремальный характер, с максимумом при температуре 400°C. Уменьшение парциального давления кислорода при фиксированной температуре приводит к снижению проводимости, вследствие увеличения концентрации вакансий кислорода, что, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда – электронных дырок, локализованных на атоме 3d-металла.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАЛЕЙ С УЧЁТОМ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРЫХ ФАЗ

И.И. Горбачёв, В.В. Попов
ИФМ УрО РАН, 620990 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18

В процессе кристаллизации сталей из жидкой фазы могут выделяться частицы вторых фаз. Эти выделения могут оказывать значительное влияние на структуру и свойства сталей. Выделившиеся из жидкости частицы обычно имеют относительно крупные размеры, и связанные в них элементы не участвуют в фазовых превращениях, протекающих в ходе последующей термообработки. Всё это определяет важность задачи по прогнозированию фазового состава стали на стадии кристаллизации.

Обычно расчёты для кристаллизации проводятся с использованием двух крайних случаев: приближение правила рычага и приближение Гулливера-Шейла [1,2], а образование избыточных фаз в процессе затвердевания расплава не рассматривается [3-5].

Предложенная модель основана на термодинамических расчётах, то есть протекание каких-либо процессов во времени не рассматривается. При разработке модели предполагалось, что выделение вторых фаз происходит только из расплава. Алгоритм реализован для сталей с Mn, Si, S, Ti, Cr, C и N. Учитывается возможность выделения TiN, $TiC_{0.5}S_{0.5}$, TiS и MnS. Алгоритм позволяет моделировать кристаллизацию через область “феррит + жидкость”, “аустенит+ жидкость” и через область перитектического превращения. В модели использовалось приближение частичного равновесия (partial-equilibrium [6]), предполагающее быструю диффузию всех элементов в жидкой фазе при подавленной диффузии элементов замещения и быстрой диффузии C и N в феррите.

Выделение вторых фаз рассчитывалось на основе данных по температурным зависимостям их констант произведений растворимостей:

$$log_{10} K_{A_aB_b} = log_{10} \frac{a_A^L a_B^L}{a_{A_aB_b}} = -\frac{c_1}{T} + c_2 + c_3 log_{10}(T) + c_4 T, \quad (1)$$

где T – температура; c_i – константы; активности – a_{TiN}, a_{TiS}, a_{MnS} и $a_{TiC0.5S0.5}$ – принимали равными единице. Активности титана (a_{Ti}), азота (a_N), углерода (a_C), марганца (a_{Mn}) и серы (a_S) в расплаве рассчитывали по формулам вида:

$$log_{10} a_i^L = log_{10}[\%i]_L + \sum_j {}^L e_i^j \cdot [\%j]_L, \quad (2)$$

где $[\%X_i]_L$ – концентрация элемента X_i в расплаве, ${}^{L}e^{X_j}_{X_i}$ – коэффициенты взаимодействия элементов в расплаве.

В ходе моделирования на каждом температурном шаге текущее значение *T* уменьшалось на Δ*T*, и рассчитывалось состояние системы, соответствующее новой температуре. При этом предполагалось, что вновь образующийся на данном температурном шаге феррит (или аустенит) имеет по всем элементам равновесный состав по отношению к жидкой фазе, а в образовавшемся ранее феррите (аустените) – только по C и N, т.е., состав металлической подрешётки не меняется. Таким образом, при моделировании кристаллизации через область “феррит + жидкость” на *k*-ом температурном шаге решаются следующие уравнения:

$${}^{k}[\%C]^{L}\,{}^{k}Q^{L} + {}^{k}[\%C]^{\delta}\,{}^{k}Q^{\delta} + {}^{k}[\%C]^{d\delta}\,{}^{k}Q^{d\delta} + {}^{k-1}[\%C]^{TiC_{0.5}S_{0.5}} = C_C, \quad (3)$$

$${}^{k}[\%N]^{L}\,{}^{k}Q^{L} + {}^{k}[\%N]^{\delta}\,{}^{k}Q^{\delta} + {}^{k}[\%N]^{d\delta}\,{}^{k}Q^{d\delta} + {}^{k-1}[\%N]^{TiN} = C_N, \quad (4)$$

$${}^{k}[\%i]^{L}\,{}^{k}Q^{L} + {}^{k}[\%i]^{d\delta}\,{}^{k}Q^{d\delta} = {}^{k-1}[\%i]^{L}\,{}^{k-1}Q^{L}, \quad (5)$$

Равенство химпотенциалов между всеми элементами в жидкости и новой порции феррита dδ и между C и N в жидкой фазе и образовавшемся ранее феррите:

$$\bar{G}_i^{L} = \bar{G}_i^{d\delta}. \quad (6)$$

$$\bar{G}_i^{L} = \bar{G}_i^{\delta}, \quad (7)$$

$$\bar{G}_i^{L} = \bar{G}_i^{\delta}. \quad (8)$$

Равенство 1 суммы долей фаз (включая доли выделений Q^{prec_i}):

$${}^{k}Q^{L} + {}^{k}Q^{\delta} + {}^{k}Q^{d\delta} + \sum_i {}^{k}Q^{prec_i} = 1. \quad (9)$$

В приведённых уравнениях C_C и C_N – массовые доли C и N в сплаве, ${}^{k}Q^{L}$, ${}^{k}Q^{\delta}$ и ${}^{k}Q^{d\delta}$ – массовые доли расплава, феррита, образовавшегося ранее и новой порции феррита, соответственно; $[\%i]$ – массовая доля *i*-го элемента в соответствующей фазе. В качестве переменных выступают: ${}^{k}Q^{L}$, ${}^{k}Q^{d\delta}$, $[\%i]^{L}$, ${}^{k}[\%i]^{d\delta}$ и ${}^{k}Y_C^{\delta}$ с ${}^{k}Y_N^{\delta}$ – мольные доли C и N в неметаллической подрешётке феррита. ${}^{k}Q^{\delta}$ находится из условия:

$${}^{k}[\%M]^{\delta}\,{}^{k}Q^{\delta} = {}^{k-1}[\%M]^{\delta}\,{}^{k-1}Q^{\delta}, \quad (10)$$

где M – любой металлический элемент.

Для описания кристаллизации через область “аустенит + жидкость” используется аналогичный набор уравнений и переменных.

При перитектическом превращении на каждом шаге образуется небольшое количество аустенита dγ. Искомые переменные: ${}^{k}Q^{L}$, ${}^{k}Q^{\delta}$, ${}^{k}Q^{d\gamma}$, $[\%i]^{L}$, ${}^{k}[\%i]^{d\gamma}$, ${}^{k}Y_{C}^{\delta}$, ${}^{k}Y_{N}^{\delta}$, ${}^{k}Y_{C}^{\gamma}$ и ${}^{k}Y_{N}^{\gamma}$.

Уравнения для описания перитектической реакции в целом повторяют (3)-(10), с поправкой на то, что в данном случае не 3, а 4 фазы: жидкость, феррит и аустенит, образовавшиеся ранее, а также вновь образующийся аустенит равновесного состава с жидкостью. Основное отличие состоит в дополнительном уравнении:

$$\sum_i {}^{k}Y_{M_i}^{\delta}\left(\bar{G}_i^{L} - \bar{G}_i^{\delta}\right) = 0, \qquad (11)$$

Массовая доля аустенита, образовавшемся ранее, на новом шаге ${}^{k}Q^{d\gamma}$ считается из условия, аналогичного (10).

Расчёт продолжается до тех пор, пока доля расплава не достигнет некоторой пороговой величины.

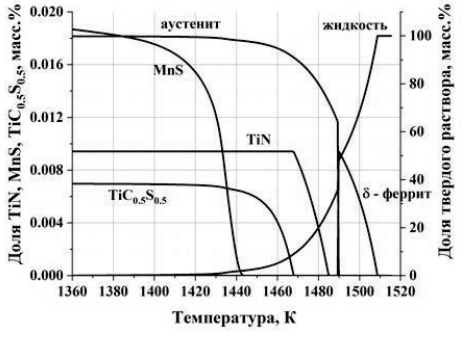


Рисунок 1. Зависимость изменения фазового состава стали от температуры.

Термодинамическое описание жидкой фазы и твёрдых растворов строилось на основе CALPHAD-метода.

В качестве примера моделирования кристаллизации через перитектическое превращение на Рис. 1 показаны зависимости изменения долей фаз от температуры для сплава с 0.25 C, 0.009 N, 0.04 Si, 0.01 S, 0.02 Ti, 0.015 Cr, 1.5 Mn (всё в масс. %).

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Функция» № 122021000035-6).

1. Gulliver G.H. // Inst. Met. 1913. V. 9(1). P. 120–157.
2. Scheil, E.Z. // Metallkd. 1942. V. 34. P. 70–72.
3. Kozeschnik E, Rindler W. et al. // Int. J. Mat. Res. 2007. V. 98. P. 826-831.
4. Koshikawa T., Gandin C.-A. et al. // ISIJ International. 2014. V. 54. P. 1274–1282.
5. Schaffnit P., Stallybrass C., Konrad J. et al. // CALPHAD. 2015. V. 48. P. 184–188.
6. M. Hillert. Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations. Cambridge University Press. 1998. 358 P.

КРИСТАЛЛЫ ОРТОРОМБИЧЕСКИЙ СИНГОНИИ $EuYbCuTe_3$ и $EuLuCuTe_3$

М.В. Григорьев[1], М.С. Молокеев[2], А.В. Русейкина[1], Th. Schleid[3]
[1]*ТюмГУ, ул. Перекопская, 15А, Тюмень, 625003*
[2]*ИФ СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036*
[3]*University of Stuttgart, Stuttgart, 70569, Germany*

Четверные теллуриды $EuYbCuTe_3$ и $EuLuCuTe_3$ были получены взаимодействием металлического европия (Eu: 99,3%, ChemPur), меди (Cu: Aldrich, 99,999 %), соответствующего лантаноида (Yb, Lu: 99,9%, ChemPur) и элементарного теллура (Te: 99,999%, ChemPur). Данные вещества были смешаны в молярном соотношении 1:1:1:3 с избытком бромида цезия (CsBr: 99,9%, ChemPur) в завакуумированных кварцевых ампулах. Данные смеси находились в печи при 850 °C в течение 10 суток. После охлаждения и промывания продуктов для удаления остатков флюса были обнаружены игольчатые кристаллы черного цвета (Рис. 1).

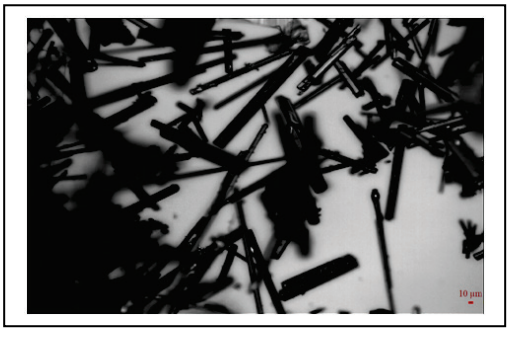


Рисунок 1. Монокристаллы образца $EuLnCuTe_3$

По данным монокристальной рентгеновской дифракции образцы кристаллизуются в орторомбической сингонии, пространственная группа *Cmcm.* Соединения относятся к структурному типу $KZrCuS_3$ с параметрами элементарной ячейки a = 4.29300(10) Å, b = 14.2841(7) Å, c = 11.1104(5) Å для $EuYbCuTe_3$ и a = 4.2938(2) Å, b = 14.2879(11) Å, c = 11.1175(8) Å для $EuLuCuTe_3$ соответственно. Для решения кристаллических структур использовался программный комплекс SHLEXL-2014. Уточнение было стабильным и дало низкие R-факторы.

Для соединения $EuYbCuTe_3$: R_1 = 0.0684 %, wR_2 = 0.1922 % и для $EuLuCuTe_3$: R_1 = 0.0471 %, wR_2 = *0.1594 %*. Соединения изоструктурны четверным сульфидам и селенидам $EuLnCuS_3$ [1-3] и $EuLnCuSe_3$ [2-4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

1. Ruseikina A.V., Chernyshev V.A., Velikanov D.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. 874. P. 159968.
2. Ruseikina A.V., Molokeev M.S., Chernyshev V.A. et al. // J. Solid State Chem. 2021. 296. P. 121926.
3. Wakeshima M., Furuuchi F., Hinatsu Y. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 5503–5518.
4. Grigoriev M.V., Solovyov L.A., Ruseikina A.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. 23. P. 1503.

МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЯ $EuCeCuSe_3$

М.В. Григорьев[1], А.А. Гармонов[1], Д.А. Великанов[2], Е.А. Остапчук[1], А.В. Русейкина[1]

[1]ТюмГУ, ул. Перекопская, 15А, Тюмень, 625003

[2]ИФ СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036

Низкотемпературную магнитную восприимчивость (4.2–70 К) $EuCeCuSe_3$ (m = 0.040 г) изучали на СКВИД-магнитометре (Физический институт им. Киренского, Красноярск, Россия) в постоянном магнитном поле 10 Э (796 $А \cdot м^{-1}$). Температурная зависимость снималась в двух режимах: FC и ZFC. Магнитные свойства $EuCeCuSe_3$ при комнатной температуре изучали на вибрационном магнитометре с электромагнитом Пьюзи. Магнитное поле варьировалось в диапазоне от -15 кЭ до 15 кЭ. Сигнал магнитометра от контейнера и крышки измерялся отдельно, а затем вычитался из общего сигнала. Порошкообразный образец $EuCeCuSe_3$ (m = 0.0699 г) был плотно упакован в поливинилхлоридный контейнер диаметром 4.2 мм и высотой 5.6 мм с крышкой.

Магнитополевая зависимость при комнатной температуре (299 К) имеет линейный вид, характерный для парамагнетика. На её основе вычислены связанные друг с другом значения константы Кюри и эффективного магнитного момента, представленные в Таблице 1.

Таблица 1. Магнитные характеристики соединения $EuCeCuSe_3$.

Магнитные характеристики	Расчетные	Экспериментальные	
		298 К	18…70 К
C (К $см^3$ $моль^{-1}$)	8.680	7.96	6.84
μ (μ_B)	8.332	7.98	7.40
θ_W(К)	-	-	2.0

На основе температурной зависимости намагниченности построена зависимость обратной молярной восприимчивости от температуры. Заметного расхождения в данных, снятых в режимах FC и ZFC не обнаружено. Вид зависимости хорошо описывается законом Кюри-Вейса.

Значение парамагнитной температуры Кюри (2.0 К) близко к измеренному аналогичным способом для соединения $EuCeCuS_3$ (4.8 К) [1]. В $EuCeCuS_3$ при температуре 2.7 К наблюдался резкий минимум обратной магнитной восприимчивости, свидетельствующий о фазовом

переходе в магнитоупорядоченное состояние. Тип упорядочения предположительно ферромагнитный [1,2]. Вероятно, в $EuCeCuSe_3$ аналогичный переход происходит при более низкой температуре.

Экспериментальные параметры довольно существенно отличаются от теоретических. Из данных измерения магнитополевой зависимости при 299 К получается значение обратной магнитной восприимчивости 2984 кмоль·м$^{-3}$. Это значение существенно меньше экстраполяции линейной зависимости $\chi^{-1}(T)$ от 18 К до 299 К (3472 кмоль·м$^{-3}$). Значение парамагнитной температуры Кюри-Вейсса указывает на локальную антиферромагнитную координацию моментов при температурах выше 100 К. Однако при более низких температурах, по всей видимости, начинает преобладать ферромагнитная.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

1. Ruseikina A.V., Chernyshev V.A., Velikanov D.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 874. P. 159968.

2. Grigoriev M.V., Solovyov L.A., Ruseikina A.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 1503.

ПАРАМАГНЕТИЗМ СОЕДИНЕНИЙ $SrLnCuS_3$ (Ln = La, Nd, Tm) В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 4.2-300 K

М.В. Григорьев[1], А.А. Гармонов[1], Д.А. Великанов[2], А.В. Русейкина[1]
[1]*ТюмГУ, ул. Перекопская, 15А, Тюмень, 625003*
[2]*ИФ СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036*

Четверные халькогениды редкоземельных элементов $ALnCuX_3$ (A = Sr, Eu; X = S, Se) проявляют разнообразные магнитные свойства [1-4]. Магнитные свойства $SrNdCuS_3$ (Ln = La, Nd, Tm) ранее не изучались.

Магнитные свойства $SrNdCuS_3$ и $SrTmCuS_3$ определяются поведением магнитных моментов ионов Nd^{3+} и Tm^{3+}. При комнатной температуре эти соединения парамагнитны, что подтверждает измерение зависимости магнитных моментов образцов от внешнего магнитного поля. По этим линейным зависимостям рассчитаны эффективные моменты молекул и константы Кюри (Табл. 1). Полученные значения находятся в хорошем согласии с теоретическими значениями для свободных ионов Nd^{3+} и Tm^{3+}.

Построены температурные зависимости массовой намагниченности $SrNdCuS_3$ и $SrTmCuS_3$ в постоянном магнитном поле 1 и температурные зависимости обратной молярной восприимчивости. Они имеют вид, характерный для закона Кюри-Вейсса: $\chi^{-1} = C^{-1}(T - \theta_W)$. Входящие в этот закон константы (константа Кюри C и температура Кюри-Вейсса θ_W) отражены в Таблице 1.

Таблица 1. Магнитные характеристики $SrNdCuS_3$ (Ln = Nd, Tm)

	$SrNdCuS_3$	$SrTmCuS_3$
Пространственная группа	*Pnma*	*Cmcm*
Структурный тип	Ba_2MnS_3	$KZrCuS_3$
$\mu_{296K\ эксп.}$ (μ_B)	3.611	7.378
$\mu_{4...70K\ эксп.}$ (μ_B)	2.934	6.984
$\mu_{расч.}$ (μ_B)	3.618	7.561
$C_{296K эксп.}$ (K m^3 $kmol^{-1}$)	0.02049	0.08554
$C_{4...70K\ эксп.}$ (K m^3 $kmol^{-1}$)	0.01353	0.07664
$C_{расч.}$ (K m^3 $kmol^{-1}$)	0.02057	0.08983
θ_W (K)	-8.81	-8.68

Отрицательное значение θ_W говорит о преобладании антиферромагнитных взаимодействий между ионами РЗЭ, однако

признаков близкого перехода к антиферромагнитному порядку не наблюдается вплоть до температуры 4.2 К.

У ионов La^{3+} нулевой магнитный момент, поэтому магнитные свойства $SrLaCuS_3$ определяются соотношением диамагнетизма ионных остовов и парамагнетизма валентных электронов. Зависимость магнитного момента образца $SrLaCuS_3$ от внешнего магнитного поля при температуре 294 К демонстрирует парамагнитное поведение с магнитной восприимчивостью $\chi = 1.3 \cdot 10^{-3}$ м^3 моль$^{-1}$, что на два порядка меньше, чем у $SrLnCuS_3$ (Ln = Nd, Tm).

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

1. Ruseikina A.V., Chernyshev V.A., Velikanov D.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 874. P. 159968.

2. Grigoriev M.V., Solovyov, L.A., Ruseikina, A.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. 23. P. 1503.

3. Wakeshima M., Furuuchi F., Hinatsu Y. // J. Phys. Condens. Matter. 2004. V. 16. P. 5503–5518.

4. Ruseikina A.V., Molokeev M.S., Chernyshev V.A. et al. // J. Solid State Chem. 2021. 296. P. 121926.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ ДИСПЕРСИОННО-УПРОЧНЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ И ОЛОВЯННЫХ БРОНЗ

Т.Ф. Григорьева[1], С.А. Петрова[2], С.А. Ковалева[3], Д.В. Дудина[1], Е.Т. Девяткина[1], С.В. Восмериков[1], В.И. Жорник[3], П.А. Витязь[3], Н.З. Ляхов[1]

[1]ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия
[2]ИМет УрО РАН, ул. Амундсена,101, Екатеринбург, 620016, Россия
[3]ОИМ НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072, Беларусь

Проблема дисперсионного упрочнения пластичных металлов (медь, серебро, платина и др.) и сплавов (алюминиевые и оловянные бронзы) является актуальной и в настоящее время. Медь, алюминиевые и оловянные бронзы чрезвычайно востребованы в различных отраслях промышленности.

Оловянные бронзы получили широкое применение для изготовления ряда конструкционных изделий, деталей узлов трения, и т.д., благодаря оптимальному сочетанию высокой коррозионной стойкости, физико-механических, триботехнических свойств и технологичности.

Однофазные алюминиевые бронзы хорошо обрабатываются давлением при высоких и низких температурах и широко применяются для изготовления деталей, работающих при высоких нагрузках и больших скоростях (червячные колеса и шестерни), а также различных фасонных изделий высокого давления. Благодаря стойкости к коррозии, они используются в оборудовании, эксплуатируемом в морской среде, в нефтяной и химической промышленности, для изготовления двигателей внутреннего сгорания и др. Кроме того, они поддаются сварке в инертной атмосфере (Ar).

Однако однофазные алюминиевые и оловянные бронзы имеют относительно низкую твердость и механическую прочность, что приводит к необходимости применения модифицирующих упрочняющих добавок.

Существует достаточно много методов получения порошковых прекурсоров бронз, среди которых механохимический синтез представляется наиболее предпочтительным [1-3].

Одним из вариантов технологического решения, позволяющего реализовать упрочнение материалов, является получение пересыщенных твердых растворов и инициирование последующего

дисперсионного упрочнения материала интерметаллидами при термической обработке. Эффект упрочнения материала и термическая устойчивость его структуры напрямую зависят от степени пересыщения твердого раствора, определяющей количество дисперсных включений.

В системе Cu-Sn закалкой от 400 °С удается получить твердые растворы с предельным содержанием олова не более 7.7-8 ат.%. В равновесном же состоянии при содержании более 6–8 мас.% (3.3-4.5 ат.%) Sn в структуре сплавов уже формируется эвтектоид (α + δ-$Cu_{41}Sn_{11}$).

В этой связи представляет интерес изучение растворимости олова в меди и степени пересыщения при механическом сплавлении смеси Cu-12–18 мас.% Sn в условиях высокоэнергетической механической обработки, при которой формируются однофазные порошки наноструктурированных твердых растворов олова в меди.

Предельная растворимость олова в меди при механохимическом синтезе может быть повышена с 7.7 до 8.7 ат.%. В высокооловянных составах с исходной концентрацией больше 8.7 ат.% улучшение растворимости достигается за счет образования зернограничного пересыщенного твердого раствора с содержанием олова до 20 ат.%.

При спекании механосинтезированные бронзы с содержанием олова 15-18 мас.% образуют сплавы пересыщенного твердого раствора с предельным содержанием олова 8.7 ат.%, в которых при отжиге 250-350 °С реализуется дисперсионное упрочнение с повышением микротвердости до 2.0-2.2 ГПа. Наибольшее упрочнение достигается для сплава пересыщенных твердых растворов Cu-18 мас.% Sn, обеспечивающее сохранение микротвердости на уровне H_{μ}=1.8 ГПа после высокотемпературного отжига при Т=520 °С. По данным триботехнических испытаний износостойкость сплавов на основе механосинтезированной оловянной бронзы в условиях сухого трения повышается в 2 раза относительно промышленного сплава БрОФ 10-1.

Аналогичная проблема стоит и для дисперсионного упрочнения алюминиевых бронз. В отличие от оловянных бронз, согласно равновесной диаграмме состояния системы Cu-Al, высоко- и низкотемпературные концентрационные области твердых растворов алюминия в меди практически одинаковы, поэтому обеспечить пересыщение не представляется возможным.

Изучена структурно-фазовая эволюция при механохимическом синтезе твердых растворов алюминия в меди. Конечный продукт представляет собой смесь двух фаз: 90 мас.% твердого раствора Cu(Al)

и 10 мас.% Cu_9Al_4 (Рис. 1). В твердом растворе концентрация алюминия в меди достигает 7.4 мас. %.

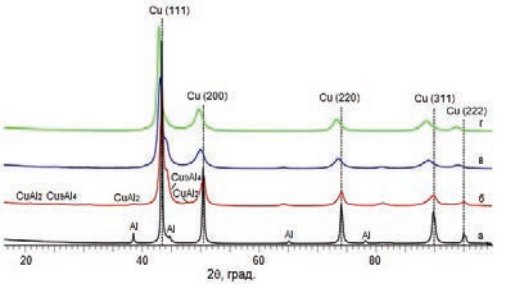


Рисунок 1. Дифрактограммы системы Cu–10 мас. % Al после МА в течение: а – 40 с, б – 2 мин; в – 4 мин, г – 8 мин.

Консолидация порошка механохимически полученного твердого раствора проведена методом электроискрового спекания. Спеченные сплавы имеют пластинчатую структуру, образованную укладкой и спеканием чешуек порошка под одноосным давлением. В спеченных сплавах присутствуют обогащенные алюминием слои толщиной до 10 мкм, что подтверждается картированием элементов. Сплав, спеченный при 800 °С, имеет привлекательный набор механических свойств: твердость по Виккерсу 280 HV_1, условный предел текучести 760 МПа, прочность на сжатие 960 МПа и деформацию при разрушении 5%. Полученный сплав имеет малую остаточную пористость (~0.5%).

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4), ИМет УрО РАН (№ 122020100287-1) и ОИМ НАН Беларуси (№ ГР 20210803).

1. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 4. С 396-401.
2. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А. и др. // Физика металлов и металловедение. 2021. Т. 122. № 7. С. 729-736.
3. Grigoreva T.F., Kovaleva S.A., Zhornik V.I. et al. // Inorganic Materials: Applied Research. 2020. V. 11. P. 744-749.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ Cu – Sn – Al

Т.Ф. Григорьева[1], С.А. Петрова[2], С.А. Ковалева[3], В.И. Квашнин[4], В.И. Жорник[3], Е.Т. Девяткина[1], С.В. Восмериков[1], П.А. Витязь[3], Н.З. Ляхов[1]

[1]ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090, Россия
[2]ИМет УрО РАН, ул. Амундсена,101, Екатеринбург, 620016, Россия
[3]ОИМ НАНБ, ул. Академическая, 12, Минск, 220072, Беларусь
[4]ИГиЛ им. М.А. Лаврентьева, пр. Акад. Лаврентьева, 15, Новосибирск, 630090, Россия

Металлические антифрикционные материалы со структурной схемой мягкой матрицы и твердыми включениями обеспечивают оптимальное сочетание высокой износостойкости и теплопроводности с низким коэффициентом трения. Среди них наиболее востребованы в машиностроении оловянные бронзы, которые обладают хорошими антифрикционными свойствами, коррозионной стойкостью и технологичностью, что обусловливает применение ее порошков для широкого ряда технологий консолидации. Однако спеченные материалы имеют низкую твердость и прочность, что приводит к необходимости разработки модифицирующих и упрочняющих добавок.

В качестве модификаторов для сплавов большей частью используются различные керамические частицы. Основными проблемами при этом являются низкая смачиваемость частиц керамических модификаторов и неравномерность их распределения в объеме материала. В случае отсутствия смачивания частиц упрочняющей фазы расплавленной матрицей на границе раздела часто присутствуют поры, которые могут являться причиной снижения прочностных характеристик материала и его пластичности, поэтому в качестве модификаторов более перспективно использование интерметаллидов.

Хорошая смачиваемость интерметаллидов матричным расплавом и зернограничные взаимодействия обеспечивают требуемые физико-механические свойства материала. В этой связи представляет интерес модифицирование оловянной бронзы интерметаллидами на основе меди.

Одним из эффективных способов получения высокодисперсных интерметаллических соединений является механохимический синтез.

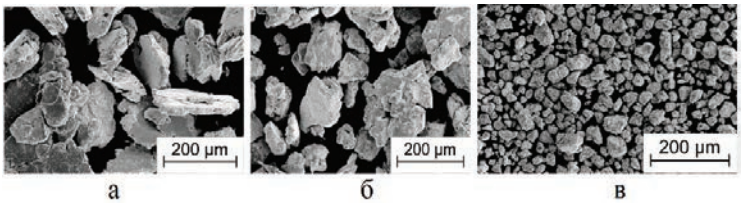
В работе изучалось влияние условий механической активации (МА) смеси Cu–12% Sn с различным содержанием модификатора (Cu_9Al_4) на структурно-фазовый состав и морфологию формируемых композитов, а также физико-механические и триботехнические свойства материала, получаемого методом спекания под давлением.

Методами рентгеноструктурного анализа, оптической и электронной микроскопии изучено влияние условий механической активации смеси Cu-12% Sn с различным содержанием модификатора Cu_9Al_4 на структурно-фазовый состав и морфологию формируемых композитов.

Модифицирующая добавка представляет собой механохимически синтезированный интерметаллид Cu_9Al_4, имеющий мелкозернистую структуру с бимодальным распределением частиц в диапазонах по размерам 0.2–0.4 и 2–4 мкм и размерами кристаллитов ~3 нм [1].

При механохимическом введении 10 мас.% модифицирующей добавки в матрицу механосинтезированной оловянной бронзы в продукте формируется в основном тройной твердый раствор алюминия и олова в меди, $Al_{0.05}Cu_{0.9}Sn_{0.05}$. В случае 20 мас.% модифицирующей добавки в продукте присутствуют твердый раствор олова в меди $Cu_{0.9}Sn_{0.1}$ и интерметаллид Cu_9Al_4.

Для спекания были выбраны образцы после МА в течение 2 мин смесей оловянной бронзы с 10 и 20 мас.% Cu_9Al_4, РЭМ изображения которых представлены на Рис. 1.



а б в

Рисунок 1. РЭМ изображения частиц бронзы Cu-12 мас.% Sn (а) и ее смесей с 10 (б) и 20 мас.% Cu_9Al_4 (в) после МА в течение 2 мин.

Исследования триботехнических характеристик материала, получаемого методом спекания под давлением (Табл. 1), показали, что интенсивность изнашивания механохимически синтезированного порошка Cu-12 мас. % Sn незначительно меньше, чем у промышленной

бронзы БрОФ 10-1, коэффициент трения f снижается в 1.4 раза, а диапазон разброса его значений достаточно широк f=0.7-0.9.

Таблица 1. Триботехнические свойства модифицированных механосинтезированных бронз в режиме сухого трения при нагрузке 1.5 Н.

Состав образцов	Интенсивность массового изнашивания, $\times 10^{-3}$, мг/м	Коэффициент трения, f
БрОФ 10-1	46.0	0.98-1.12
Cu-12 мас.% Sn	42.0	0.7-0.9
Cu-12 мас.% Sn, отжиг 520 °C	35.3	0.7-0.9
Cu-12 мас.% Sn + 10 мас.% Cu_9Al_4	30.1	0.6-0.7
Cu-12 мас.% Sn + 10 мас.% Cu_9Al_4, отжиг 520 °C	26.3	0.6-0.7
Cu-12 мас.% Sn +20 мас.% Cu_9Al_4	32.8	0.5
Cu-12 мас.% Sn + 20 мас.% Cu_9Al_4, отжиг 520 °C	28.9	0.5

Модифицирование механосинтезированной бронзы Cu-12 мас.% Sn интерметаллидом Cu_9Al_4 позволяет снизить изнашиваемость в 1.4-1.8 раза и значительно снизить коэффициент трения (в 2 раза). Стабильное значение f=0.5 достигается для МА состава Cu-12 мас. % Sn +20 мас.% Cu_9Al_4. Введение интерметаллида повышает микротвердость сплавов в 1.6-2 раза относительно сплава бронзы БрОФ 10-1 и механосинтезированной бронзы.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХТТМ СО РАН (№ 121032500062-4), Имет УрО РАН (№ 122020100287-1) и ОИМ НАН Беларуси (№ГР 20210803).

1. Григорьева Т.Ф., Петрова С.А., Ковалева С.А. и др. // ФММ. 2021. Т. 122. № 7. С. 729–736.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ С ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Т.Ф. Григорьева [1], Т.А. Удалова[1,2], С.В. Восмериков[1],
Е.Т. Девяткина[1], Н.З. Ляхов[1,3]
[1]ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630090,
[2]НГТУ, пр-т К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073,
[3]НГУ, ул Пирогова, 2, Новосибирск, 630073

Алюминиды переходных металлов, таких как железо, никель, ниобий, кобальт, титан и другие, являются перспективными жаростойкими конструкционными материалами. Алюминиды никеля, вследствие низкой плотности, высоких температур плавления, высоких показателей жаропрочности, а также коррозионной стойкости (особенно в окислительных средах при высоких температурах), востребованы в различных отраслях промышленности. Потенциальными областями применения сплавов на основе системы никель - алюминий могут быть детали авиационных газотурбинных двигателей, высокотемпературный крепеж, узлы литейных инжекторных установок, насосов, штампов, оснастка для литья алюминия, подшипники, нагревательные элементы и др. Существует много методов получения алюминидов. В последние годы исследуется возможность получения интерметаллидов методом МА СВС и механическим сплавлением [1]. Прочность алюминидов уменьшается при температурах выше 600°С, но коррозионная стойкость сохраняется. Чтобы увеличить стойкость материала к высокотемпературной ползучести, в качестве упрочнителя используются керамические частицы, но когезионная прочность композитов на основе алюминидов ограничена низкой смачиваемостью большинства упрочняющих фаз интерметаллидами. В качестве модифицирующих добавок целесообразно применение термодинамически устойчивых оксидов. При механохимическом синтезе алюминидов никеля формируется и устойчивая керамическая фаза оксида алюминия. Характерной особенностью рассматриваемых систем является возможность реализации двух типов экзотермических реакций с отличающимися на порядок тепловыми эффектами: алюмотермических реакций восстановления оксидов (~540-840 кДж) и низкоэнтальпийных реакций образования алюминидов (~50-140 кДж), что обеспечивает возможность избирательного протекания алюмотермических реакций в процессе механической активации (МА).

Процесс механохимического восстановления оксидов более активными металлами изучен многими авторами.

Целью наших исследований было механохимически сформировать моноалюминид никеля, модифицированный оксидом алюминия.

Химическая реакция восстановления оксида никеля алюминием является высокоэкзотермической [2].

В качестве исходных материалов использовали порошки оксида никеля NiO (ТУ 6-09-4125-80) и металлического алюминия ПА-4. Механохимическое взаимодействие компонентов в стехиометрических смесях 3NiO+2Al, рассчитанных на полное восстановление оксида никеля, а также в смесях с двух- и трехкратным превышением содержания алюминия над стехиометрическим, проводили в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением. Объем барабана 250 $см^3$, диаметр шаров 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска обрабатываемой смеси 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Во избежание окисления все эксперименты проводили в атмосфере аргона.

Проведено исследование процесса механохимического взаимодействия в системе NiO + Al при стехиометрическом соотношении оксида никеля и алюминия, а также при двух- и трехкратном избытке алюминия. ИК-спектроскопическое исследование продуктов механохимического восстановления оксида никеля алюминием по реакции $3NiO + 2Al = Al_2O_3 + 3Ni$ при стехиометрическом составе исходной смеси показало, что уже после 20 с МА в ИК-спектре наблюдаются изменения: вместо двух максимумов полосы валентных колебаний связи ν(Ni-O) в оксиде никеля 475 и 425 $см^{-1}$ остаётся только один – при 475 $см^{-1}$. Рентгенографические исследования на этом этапе МА не фиксируют никаких изменений фазового состава смеси, в активированной смеси присутствуют только NiO и Al. После 40 с МА вместо полосы валентных колебаний ν(Ni-O) появляется широкая интенсивная полоса с несколькими максимумами, которые могут быть отнесены как к α-Al_2O_3, так и к смеси с другими оксидными формами. Согласно данным РФА, за это время МА оксид никеля частично восстанавливается до металлического никеля кубической модификации, образуется сложный оксид $NiAl_{26}O_{40}$, α-Al_2O_3, часть оксида никеля остаётся непрореагировавшим. После МА в течение 60 с основными компонентами реакционной смеси являются β-Ni, α-Al_2O_3, сложный оксид $NiAl_{26}O_{40}$ и часть непрореагировавшего NiO. При дальнейшей активации до 240 с исчезает фаза сложного

оксида, в активированной смеси присутствуют β-Ni, α-Al_2O_3 и остаток непрореагировавшего NiO. Возможно, наличие остатка оксида никеля в конечном продукте связано с недостатком алюминия, который, вследствие его высокой пластичности, имеет свойство налипать на поверхности барабанов и шаров. Параметр решетки никеля при всех временах МА существенно не меняется и составляет 0.3529–0.3533 нм, а области когерентного рассеяния уменьшаются с 25 до 15нм.

При увеличении содержания алюминия в реакционной смеси 3NiO + 4Al, согласно данным ИК-спектроскопии, оксид никеля восстанавливается через 40 с, при этом формируется α-Al_2O_3. Последующая МА в течение 60-120 с не приводит к существенным изменениям в ИК-спектрах. Дифракционные исследования свидетельствуют о восстановлении оксида никеля, а также об образовании интерметаллического соединения NiAl. Области когерентного рассеяния фазы NiAl составляют ~ 7 нм и с увеличением длительности МА не меняются.

Согласно дифракционным исследованиям, в реакционной смеси 3NiO + 6Al, уже через 20 с МА появляются следы α-Al_2O_3, однако отражения NiO и Al на дифрактограммах сохраняются. После 40 с МА формируются фазы α-Al_2O_3 и Ni_2Al_3, которые сохраняются и при дальнейшей МА, размер областей когерентного рассеяния интерметаллида Ni_2Al уменьшается с 17 до 13 и 12 нм при длительности МА 60, 120 и 180 с соответственно. При механической активации смеси оксида никеля и алюминия стехиометрического состава образуется композит Ni/Al_2O_3, при двукратном избытке алюминия формируется механокомпозит NiAl/Al_2O_3, с трёхкратным избытком – механокомпозит Ni_2Al_3/Al_2O_3.

Таким образом, проведенные исследования показали, что избежать образования нежелательных промежуточных фаз сложных оксидов можно при проведении механостимулированных реакций восстановления оксида никеля двукратным избытком алюминия. В качестве основной фазы в этом случае формируются моноалюминид никеля, упрочненный частицами α-Al_2O_3.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Регистр. № 121032500062-4).

1. Angelo, L.D., Ochoa J., Gonzalez G. // J. Metastable and Nanocryst. Mater. 2004. V. 20-21. P. 231-236.

2. Подёргин, В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия. 1992. 272 с.

МЕХАНИЧЕСКИ СТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕДИ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Т.Ф. Григорьева[1], Т.А. Удалова[1], Т.Л. Талако[2], Е.Т. Девяткина[1], С.В. Восмериков[1], С.В. Цыбуля[3], Н.З. Ляхов[1, 4]

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

[2]ОФТН НАНБ, пр. Независимости, 66, Минск, 220072, Республика Беларусь

[3]ИК им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

[4]НГУ, ФЕН, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090

Введение в расплав шихты малого количества наноразмерных наполнителей оказывает модифицирующее воздействие и способствует повышению твердости, микротвердости, износостойкости получаемых композиционных материалов, вследствие увеличения количества центров кристаллизации и формирования мелкозернистой структуры, а также за счет механизма дисперсного упрочнения. Количество наполнителя оказывает влияние на структуру и свойства металломатричных композитов. Достижение смачиваемости оксидных фаз возможно при плакировании их металлами непосредственно в синтезе оксидов в металлической матрице методом механической активации при протекании окислительно-восстановительных реакций в экзотермических смесях оксидов с активными металлами. Высокоэкзотермичные реакции восстановления оксидов переходных металлов могут быть проведены в присутствии избыточного количества, как металла-восстановителя, так и оксидобразующих металлов. Увеличение содержания металла-восстановителя приводит к снижению температуры реакций восстановления.

Цель исследований: сравнительное изучение механохимического взаимодействия оксида меди с медью и механически стимулированных реакций взаимодействия оксида меди с алюминием и твердым раствором алюминия в меди.

Механохимическое взаимодействие компонентов изучали в смесях CuO+Al, CuO+Cu и CuO+Cu(Al) при стехиометрическом соотношении оксида меди и алюминия, рассчитанном на полное восстановление оксида. Эксперименты осуществляли в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона.

Реакция восстановления оксида меди алюминием ($3CuO + 2Al = Al_2O_3 + 3Cu$) является высокоэкзотермичной ($\Delta H_{298} \approx -801$ кДж/моль) [1]. Химическое взаимодействие идет с очень высокой скоростью, с развитием высоких температур ~2840К. МА в течение 40 сек приводит к появлению в ИК-спектре образцов валентных и деформационных полос поглощения α-Al_2O_3 с максимумами 650, 615 см$^{-1}$, плечом 790 и 455 см$^{-1}$, характерные для алюминия в октаэдрическом окружении, принадлежащих валентным колебаниям Al-O, в то время как в ИКС исходного образца присутствовала полоса с двумя максимумами 575 и 520 см$^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям связи ν Cu(II)-O. Рентгенофазовые исследования подтверждают образование α-Al_2O_3 и восстановление меди при МА в течение 40 сек. На дифрактограмме присутствуют четкие рефлексы фазы меди, а также слабо интенсивные рефлексы фаз Cu_2O и CuO. Для снижения температуры синтеза возможно введение в реакционную смесь в качестве разбавителя тех же соединений, которые образуются в процессе реакции, например, меди.

Влияние меди на процесс механохимического восстановления оксида меди твердым раствором алюминия в меди, было исследовано при механохимическом взаимодействии оксида меди с медью. В ИК-спектрах продуктов, образующихся в смеси CuO + Cu после 40 с активации, на полосе с двумя максимумами 520 и 575 см$^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям ν Cu–O оксида двухвалентной меди (CuO), появляется плечо 635 см$^{-1}$, положение которого соответствует полосе характеристических валентных колебаний связей Cu–O оксида одновалентной меди (Cu_2O). Увеличение времени активации приводит к росту его интенсивности. К 12 минутам активации практически весь оксид CuO превращается в Cu_2O. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о наличии фазы Cu_2O после 1 мин активации, при этом размер областей когерентного рассеяния (ОКР) этой фазы составляет ~7 нм. Размер ОКР фазы CuO ~15 нм, меди ~40 нм. Через 12 минут активации на дифрактограммах смеси имеются отражения фаз Cu и Cu_2O, размеры ОКР их составляют ~ 10 нм. Следовательно, медь также может вносить свой вклад в восстановление оксида меди, но он менее значителен, поскольку восстановление алюминием идёт со значительно большей скоростью.

Для увеличения содержания меди при сохранении стехиометрического соотношения оксида меди и алюминия в качестве восстановителя было исследовано применение механохимически полученного твердого раствор алюминия в меди, содержащего 10 % алюминия: $CuO + Cu(Al) \rightarrow Al_2O_3 + Cu$. ИК-спектроскопическое

исследование взаимодействия оксида меди с твердым раствором Cu(Al) показало, что процесс начинается к концу второй минуты механической активации. Интенсивность полосы валентных колебаний ν Cu-O к этому времени уменьшается, полоса становится размытой, что может свидетельствовать о нарушениях в структуре оксида меди. Последующая активация в течение 10 с ведет к значительным изменениям в ИК-спектрах, появляются чёткие полосы валентных и деформационных колебаний октаэдров $[AlO_6]$, характерных для фазы α–Al_2O_3.

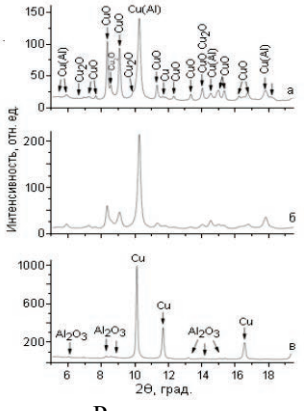


Рисунок. Дифрактограммы смеси CuO + Cu(Al) после МА в течение: 10 сек (а), 1 мин 40 сек (б), 1 мин 50 сек (в).

Рентгенофазовый анализ с использованием СИ (Рисунок) показал, что после 10 с МА в смеси кроме исходных компонентов образуется оксид Cu_2O. Дальнейшая МА в течение 90 с, приводит к уменьшению размеров ОКР сосуществующих фаз, других существенных изменений в системе не происходит. По-видимому, на этом этапе между компонентами формируется развитая контактная поверхность. Последующие 10 с МА ведут к резкому изменению фазового состава: восстановлению меди и образованию Al_2O_3. Таким способом могут быть сформированы нанокомпозиты Cu/Al_2O_3 с различным содержанием меди. Проведенные исследования показали, что при механической активации оксида меди с твердым раствором стехиометрического состава 3CuO+2Al формируется композит Cu/Al_2O_3. Этот композиционный материал полностью замешивается в расплав меди. Данные электронной микроскопии подтверждают, что кристаллиты оксидной фазы распределяются по границам зерен литой меди. Полученный материал может быть использован в качестве лигатуры для модифицирования пластичных металлов с целью их упрочнения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (Регистр. № 121032500062-4).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С УЧАСТИЕМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР-ГАЗ

Л.Б. Гулина, Л.И. Кукло, П.О. Скрипняк, В.П. Толстой
Кафедра химии твердого тела СПбГУ,
Университетский пр., 26, Санкт-Петербург, 198504

Пористые материалы, вследствие особенностей морфологии, обладают перспективными функциональными и конструкционными свойствами. В последние годы значительный прогресс в области получения и развития новых материалов достигнут благодаря появлению новых методов синтеза металлорганических каркасных структур, полимерных композиций, пористых углеродных материалов. При получении неорганических материалов на основе оксидов металлов для формирования пористой структуры традиционно успешно используют высокотемпературные методы синтеза, эффект темплатной матрицы и золь-гель технологии.

В настоящей работе для получения пористых пленок оксидов металлов предлагается использовать межфазный метод синтеза в условиях «мягкой» химии при комнатной температуре, основанный на взаимодействии компонентов раствора с газообразным реагентом на планарной границе раздела фаз. Ранее было показано, что с помощью такого подхода могут быть получены сплошные пленки, состоящие из совокупности ориентированных нанокристаллов [1] или градиентные пленки, способные при высушивании трансформироваться в микросвитки [2]. Более того, при проведении реакции образования труднорастворимого соединения на изогнутой поверхности капли раствора может наблюдаться формирование упорядоченных структур с морфологией сотоподобных сетей [3].

Целью настоящей работы было исследование особенностей образования пористых двумерных структур ряда гидратированных оксидов металлов с общей формулой $MO_x \cdot nH_2O$, где M – Ti(III,IV), Mn(II,III,IV), Fe(II,III), Co(II,III), Ni(II,III), Sn(II,IV), La(III), Ce(III,IV) и др. в результате взаимодействия поверхности их водных растворов с газообразным аммиаком в атмосфере воздуха.

Проведено изучение влияния состава и pH растворов, концентрации реагентов, продолжительности взаимодействия на состав и морфологию продуктов реакции в твердом агрегатном состоянии.

Исследование синтезированных соединений выполнено методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа, ИК-Фурье спектроскопии пропускания, рентгенофазового анализа. Установлено, что при определенных условиях синтеза на поверхности растворов под действием газообразного реагента образуются пористые сетеподобные плёнки твёрдых веществ. СЭМ изображение пористой пленки $TiO_{2-x}\cdot nH_2O$ приведено на Рисунке 1. Такие синтезированные пористые двумерные структуры оксидов металлов обладают толщиной до 100 нм и состоят из аморфных наночастиц или нанокристаллов, имеющих, как правило, преимущественную ориентацию, что позволяют говорить об иерархической организации вещества. Формирование иерархических пористых материалов объясняется пространственными и диффузионно-кинетическими ограничениями реакций в условиях синтеза на границе раздела раствор-газ.

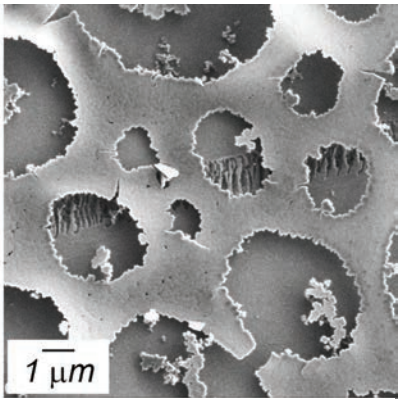


Рисунок 1. СЭМ изображение пористой пленки $TiO_{2-x}\cdot nH_2O$, синтезированной на поверхности водного раствора $TiCl_3$ и перенесенной на поверхность монокристаллического кремния

В докладе на примере синтеза ряда гидратированных оксидов металлов показано, что в результате проведения химических реакций на границе раздела водного раствора соли металла с газообразным NH_3 в атмосфере воздуха возможно получение двумерных структур с морфологией фрактальных или сотоподобных сетей и пористых плёнок. Такие двумерные пористые материалы на основе оксидов переходных металлов перспективны для использования в оптике, микроэлектронике, медицине, катализе, сенсорике, солнечной и топливной энергетике.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-29-00687), https://www.rscf.ru/project/22-29-00687/.

1. Gulina L.B., Tolstoy V.P., Kasatkin I.A. et al. // J. Fluorine Chem. 2017. V. 200. P. 18–23.
2. Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovev A.A. et al. // Prog. Nat. Sci. 2020. V. 303. P. 279-288.
3. Tolstoy V.P., Vladimirova N.I., Gulina L.B. // ACS Omega. 2019. V. 4. P. 22203-22208.

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСВИТКИ: ФОРМИРОВАНИЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ

В.В. Гусаров[1,2], А.А. Красилин[1], Т.П. Масленникова[2]
[1] *Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26*
[2] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

Проведен анализ топологических, морфологических и структурных различий нанотрубок и наносвитков различного состава. Выделен класс кристаллических нанотубулярных объектов и показана проблема операциональной различимости топологической неэквивалентности нанотрубок и наносвитков.

На примере нанотубулярных кристаллов со структурой хризотила продемонстрировано широкое морфологическое разнообразие наносвитков. Рассмотрены движущие силы и возможные механизмы формирования наносвитков в зависимости от состава, структуры, морфологии, размерных параметров частиц реагентов, химического состава, *T*, *P*-параметров гидротермального флюида и временнóго этапа формирования наносвитков. Показано, что широкое морфологическое и размерное многообразие наносвитков со структурой хризотила на начальных этапах гидротермального синтеза связано с особенностями процесса зародышеобразования и роста наносвитков. Проведен анализ предзародышевых состояний наносвитков и выявлено принципиальное различие процессов зародышеобразования при формировании кристаллических наносвитков и кристаллов с топологически односвязными зародышами. Показано возможное влияние размеров квазидвумерных предзародышевых наночастиц на возможность формирования либо нанотрубок, либо наносвитков. Формирование зародышей наносвитков при этом можно рассматривать как топологический фазовый переход от односвязных к многосвязным частицам.

Экспериментальный анализ энтальпии образования (H^0_f) наносвитков со структурой хризотила показал, что большое влияние на величину энтальпии оказывает наличие у них "морфологически дефектных" структур (конических наносвитков, «муфт», наночастиц «трубка в трубке»). Вместе с тем, заметных отклонений от прямолинейной зависимости $H^0_f(x)$ для фаз переменного состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ не обнаружено. Это показывает незначительность

в пределах погрешности калориметрического эксперимента энтальпийного вклада ($\Delta H^M(x)$) в образование фазы переменного состава.

Построенные энергетические и динамические модели формирования наносвитков позволили выделить лимитирующие процессы формирования кристаллических наносвитков разного состава и морфологии. Теоретически и экспериментально показано, что несмотря на незначительность величины $\Delta H^M(x)$ по сравнению со значением $H^0_f(x)$, при образовании наносвитков со структурой хризотила наблюдается перераспределение разных катионов, в частности - Mg^{2+} и Ni^{2+}, по толщине свитка, связанное с влиянием кривизны слоя на энергетическое предпочтение размещения тех или иных ионов по слоям свитка с разной кривизной.

Анализ экспериментальных данных и модельных построений показал, что в отличие от формирования топологически односвязных частиц в случае формирования кристаллических нанотубулярных структур существует предельное значение для увеличения внешнего диаметра и уменьшения внутреннего диаметра таких нанотрубок. На основе энергетической модели определена эволюция распределения нанотрубок по размерам при их гидротермальной обработке.

Проведенный анализ особенностей строения и поведения наносвитков позволяет сделать вывод о необходимости уточнения ряда фундаментальных положений феноменологической равновесной термодинамики для возможности применения ее формализма к описанию таких структур, как кристаллические наносвитки. Экспериментально обнаруженные и предсказываемые на основе модельных представлений эффекты в поведении кристаллических наносвитков показывают значительное отличие данных объектов от традиционно исследуемых в рамках химии и физики твердого тела фазовых образований. Для применения формализма равновесной термодинамики при описании рассматриваемых кристаллических наносвитков, прежде всего, требуется коррекция такого фундаментального понятия термодинамики, как "фаза" ("термодинамическая фаза вещества" (Дж.В.Гиббс)), а также более аккуратный анализ постулата о равновесии. Последнее может быть реализовано, например, в рамках развития операционального подхода, который успешно использовался, в частности, для решения проблем, связанных с «Парадоксом Гиббса» в равновесной термодинамике.

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

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИТА $Y_{3-x}La_xFe_{5-y}O_{12+\delta}/La_{1-x}Y_xFe_{1-y}O_3$

О.И. Гырдасова[1], А.Е. Степанов[2], С.В. Наумов[3]
[1]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*
[2]*УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19 Екатеринбург, 620002*
[3]*ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108*

Ферриты иттрия со структурой граната $Y_3Fe_5O_{12}$ (YIG) отличают низкие диэлектрические потери и высокое удельное сопротивление, что используется в устройствах СВЧ. YIG проявляют высокие значения кислородной проводимости при низких температурах, что делает их перспективными материалами для ТОТЭ. Формально кислородную проводимость в YIG обеспечивают железо-кислородные полиэдры, искаженные додекаэдры $Y\text{-}O_8$ в ней не участвуют. Поэтому основным недостатком бездефектного YIG является отсутствие прямых путей миграции ионов кислорода, которые регулируются наличием кислородных вакансий, возникающих при акцепторном допировании. Умеренное замещение $La^{3+}\rightarrow Y^{3+}$ благодаря разнице в ионных радиусах способствует увеличению дефектности в кислородной решетке и создает предпосылки для возникновения непрерывных путей миграции кислорода. Описанные в литературе способы синтеза позволяют получить $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ в поликристаллическом состоянии. В этом случае вклады зерен, пор и их границ в общую проводимость существенны. Всех этих недостатков удается избежать для проводящей керамики в форме монокристалла.

Данная работа посвящена получению и комплексному исследованию газоплотного YIG, в котором часть ионов иттрия замещена катионами лантана. Получение $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ осуществлялось в два основных этапа: i - синтез прекурсоров (термолиз смесей соответствующих формиатов и СВС-метод с использованием $C_6H_8O_7$); ii - выращивание стеклообразных образцов керамики методом бестигельной зонной плавки (БЗП) в установке УРН-2-3П при 1450ºС в токе кислорода. Из обоих прекурсоров получены стеклообразные таблетированные образцы, имеющие 100% рентгеновский профиль $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$. Согласно СЭМ исследованиям, на сколах образцы имеют сложную архитектуру с неравномерным распределением La, Y и Fe (Рис. 1а,б). Согласно данным РФА перетертых образцов и EDX-анализа композиты на 80% состоит из $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ со структурой граната, в которой наблюдается формирование фаз прорастания на основе перовскита $LaFeO_3$. Рост кристаллов перовскита происходит перпендикулярно направлению <210> (рис. 1, б).

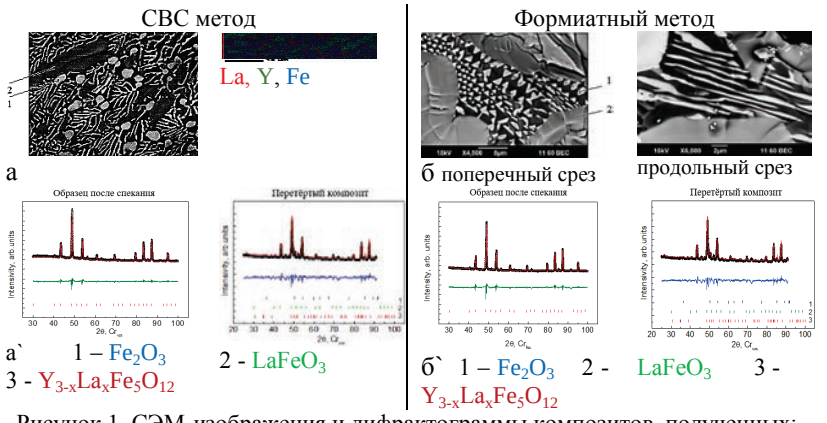


Рисунок 1. СЭМ-изображения и дифрактограммы композитов, полученных: термолизом формиата (а, а`); СВС методом (б, б`)

В зависимости от типа прекурсора фаза прорастания формируется в форме дендритов (рис.1а) или треугольных пирамид (рис.1б). РФА показывает преобладание фазы со структурой граната в формиатном образце, по сравнению с образцом, полученным методом СВС. Определено значение ионной проводимости полученных композитов (Табл.). Образец с дендритной фазой прорастания $(Y_{0.82}La_{0.18})_3Fe_5O_{12}$ показал значения проводимости выше, чем в литературных источниках.

Табл. Энергия ионной проводимости гранатов [1]

Оксид	Температура, °С	E_a, кДж/мол
$Gd_3Fe_5O_{12}$	900-1000	214±11
$Gd_{2.2}Pr_{0.8}Fe_5O_{12}$	900-1000	224±14
$Gd_{2.5}Ca_{0.5}Fe_5O_{12}$	900-1000	211±12
$Y_{2.5}Ca_{0.5}Fe_5O_{12}$	900-1000	191±4
$(Y_{0.82}La_{0.18})_3Fe_5O_{12}$	775-825	271±41 [эта работа]

Таким образом, в условиях БЗП из прекурсоров двух типов получены газоплотные композиты $(Y_{0.82}La_{0.18})_3Fe_5O_{12}$ с высокой кислородной проводимостью и сложной внутренней архитектурой: основной фазой является $Y_{3-x}La_xFe_{5-y}O_{12+\delta}$ со структурой граната, внутри которой наблюдается прорастание нитевидных кристаллов перовскита $La_{1-x}Y_xFe_{1-y}O_3$.

1. Kharton V.V., Shaula A.L. et al. // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. J33-J42.

ЯМР И ИОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ В МОЛИБДАТАХ И ВОЛЬФРАМАТАХ НАТРИЯ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Т.А. Денисова[1], А.Л. Бузлуков[2], Д.С. Федоров[1], Н.И. Медведева[1], А.В. Сердцев[1], И.Ю. Котова[3], Д.В. Корона[4]

[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108
[2]ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137
[3]БИП СО РАН, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047
[4]УрФУ, ул. Мира, 21, Екатеринбург,620002

Интерес к исследованию Na-проводящих материалов определяется развитием технологий в области хранения и преобразования электрической энергии. В настоящей работе приведены результаты исследований механизма диффузии ионов Na^+ в соединениях $Na_{1-x}Mg_{1-x}Al_{1+x}(XO_4)_3$ (X = Mo, W), принадлежащих к структурному типу NASICON (пр. гр. $R3$-c, $Z = 6$). Твердые растворы в области гомогенности $0.1 \leq x \leq 0.5$ для X = Mo и $0.4 \leq x \leq 0.6$ для X = W были получены методами твердофазного синтеза. DFT расчеты показывают, что указанные оксиды являются диэлектриками с шириной запрещенной щели равной 4.5 и 5.2 эВ для X = Mo и W, соответственно. Измерения электропроводности и данные ЯМР-исследований указывают на наличие довольно быстрой диффузии натрия в исследуемых образцах: значения ионной проводимости достигают значений ~ 10^{-3} См·см$^{-1}$ при $T > 800$ K, частота элементарных ионных скачков имеет порядок величины ~10^4 с$^{-1}$ при $T \sim 500$ K, а величина энергии активации ~0.8–0.9 эВ. Сравнительный анализ показывает, что ионная проводимость в молибдатах выше, чем в вольфраматах, что подтверждается рассчитанными барьерами диффузии натрия. Моделирование диффузии показало также, что перескоки иона натрия вблизи магния характеризуются более высокими энергетическими барьерами, чем вблизи алюминия из-за разницы в энергиях связи. Рост концентрации магния приводит к росту концентрации локальных координаций типа Mg^{2+}–Na^+–Mg^{2+}, которые играют роль ловушек при движении натрия. Эти выводы подтверждены DFT расчетами, согласно которым барьер диффузии натрия из позиции типа Mg^{2+}–Na^+–Mg^{2+} должен быть выше, чем в случаях Mg^{2+}–Na^+–Al^{3+} и Al^{3+}–Na^+–Al^{3+}.

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

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СТЕКЛООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВА $Co_{41}Fe_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$

И.В. Евдокимов, Е.В. Стерхов, В.А. Быков, Л.Д. Сон
Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, 620016

Металлические стёкла из-за высокой магнитомягкости, коррозионной стойкости и твердости применяют для создания магнитопроводов [1] и сердечников высокочастотных трансформаторов [2], либо используют в качестве покрытия для улучшения износостойкости конструкционных материалов [3]. Критический диаметр ($D_{кр}$) является важнейшим параметром для практического применения металлических стёкол. В данной работе было рассмотрено влияние редкоземельных элементов на стеклообразующую способность сплавов $Co_{41}Fe_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6R_x$ (R= Gd, Ho, La, Nd, Y, Yb; x = 0, 2).

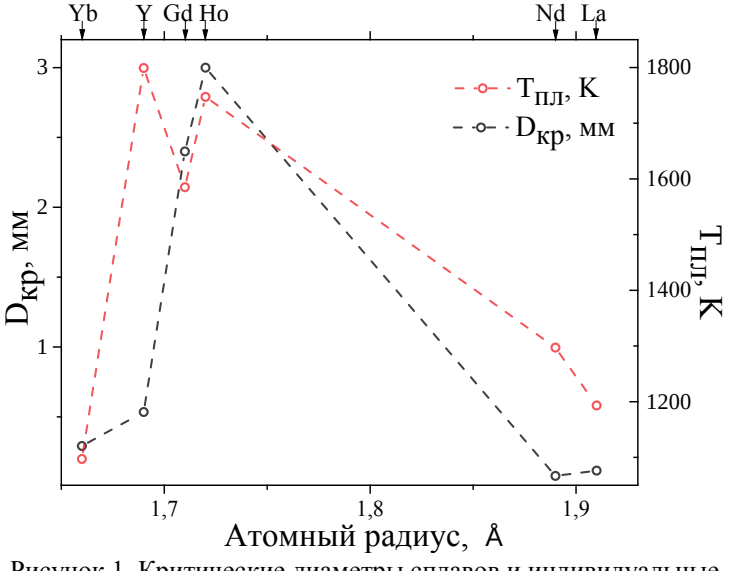


Рисунок 1. Критические диаметры сплавов и индивидуальные температуры плавления РЗЭ.

Добавление 2 ат % Ho и Gd позволяет получить объемно-аморфные стержни, литые в изложницу с диаметром 3 мм, с $D_{кр}$ 3 и 2.4 мм, соответственно, в то время как при аналогичных условиях критический диаметр базового состава (x = 0) составляет от 142 до 236 мкм. Сплавы с La, Nd, Y и Yb обладают $D_{кр}$ в диапазоне 43-556 мкм и содержат плохо сформировавшиеся кристаллические фазы (Me, Me_3C и $Me_{23}B_6$, где Me = Co, Cr, Mo, Fe), характерные для незакаленных образцов. Рентгеноаморфное состояние этих сплавов достигается при закалке на алюминиевом диске, вращающегося с линейной скоростью 11.5 м/с. При помощи сканирующей электронной микроскопии на поверхности лент сплавов, за исключением $Co_{41}Fe_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$, были обнаружены включения с высоким содержанием РЗЭ до 35 ат. %. Эти включения могут выступать в качестве центров кристаллизации. На Рисунке 1 представлены критические диаметры сплавов и индивидуальные температуры плавления редкоземельных элементов. Легирование базового сплава более тугоплавкими элементами приводит к увеличению $D_{кр}$, кроме состава с Y, для которого отсутствуют включения с высоким содержанием РЗЭ.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №21-13-00202 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

1. Стародубцев Ю. Н. Теория и расчёт трансформаторов малой мощности. М.: ИП РадиоСофт. 2005. 322 с.

2. Пат. 2044796 Российской Федерации, МПК C22C 38/16 H01F 3/04. Жесткий ленточный сердечник/ Кейлин В. И., Дорощенко Б. Б., Белозеров В. Я., Стародубцев Ю. Н.; заявитель и патентообладатель НПП «Гамма». – № 9300205/02; заявл. 11.01.1993; опубл. 27.09.1995.

3. Jang J.S., Tsai P.H., Shiao A.Z. et al. // Intermetallics. 2015. V. 65. P. 56 – 60.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(La_{0.9}Ca_{0.1})_2M^{3+}ZnO_{5.4}$ (M^{3+}=Al, Sc, In)

А.В. Егорова[1,2], К.Г. Белова[1,2], С.П. Пачина[1], И.Е. Анимица[1,2]
[1]*УрФУ, Екатеринбург, 620002, Россия*
[2]*ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 620066, Россия*

Актуальная задача современного неорганического материаловедения – это поиск новых функциональных соединений. В этой связи перспективными системами являются лантансодержащие перовскиты $LaM^{3+}O_3$. Многочисленные исследования $LaM^{3+}O_3$ [1–5] обусловлены химической и термодинамической стабильностью этих фаз. Перовскиты $LaM^{3+}O_3$ (M^{3+}=Al^{+3}, Ga^{+3}, Sc^{+3}, In^{+3}, Yb^{+3}, Y^{+3}) обладают преимущественно ионным переносом, однако при этом уровень электропроводности низкий. Оптимизация электрических свойств этих фаз традиционно осуществляется посредством акцепторного допирования в катионной подрешетке [3–5]. Наиболее распространённый путь – замещение лантана на катионы щёлочноземельных металлов, в частности, на кальций Ca^{2+} [5–8]. Ионные радиусы допанта Ca^{2+} (1.34 Å) и лантана (1.36 Å) сопоставимы, поэтому искажения элементарной ячейки минимальны, однако увеличение электропроводности значительное. Установлено, что при замещении кальцием, максимальный уровень проводимости наблюдается у образцов с 10 мол% допанта [6–8].

Ранее на основе лантансодержащих перовскитов мы получили индивидуальные фазы составов: $La_2AlZnO_{5.5}$ (*LAZ*) [9], $La_2ScZnO_{5.5}$ (*LSZ*) [10] и $La_2InZnO_{5.5}$ (*LIZ*) [11]. Полученные соединения не только обладают преимуществами матричных фаз $LaAlO_3$, $LaScO_3$ и $LaInO_3$, но также превосходят их по уровню проводимости. Кроме того, при введении цинка в структуру удалось получить керамику высокой плотности и снизить температуру синтеза.

В настоящей работе фазы *LAZ*, *LSZ* и *LIZ* выбраны в качестве модельных систем. Их состав модифицирован путем замены позиций лантана на 10 мол% кальция, соответственно, объектами исследования являются фазы состава $(La_{0.9}Ca_{0.1})_2M^{3+}ZnO_{5.4}$ (M^{3+}=Al^{+3}, Sc^{+3}, In^{+3}).

Твердофазный синтез был осуществлен в температурном интервале 700–1400°C, после каждой стадии отжига, образцы перетирали в шаровой мельнице. Полученные образцы были аттестованы методом РФА на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuKα–излучении, напряжение 40 кВ, ток 40 мА. Уточнение структуры проводилось

методом полнопрофильного анализа Ритвельда. Твердые растворы на основе $(La_{0.9}Ca_{0.1})_2M^{3+}ZnO_{5.4}$ (M^{3+}=Al^{+3}, Sc^{+3}, In^{+3}) имеют структуру матричных фаз.

Транспортные свойства новых материалов были исследованы методом электрохимического импеданса при варьировании T, pH_2O, pO_2. Установлено, что допирование кальцием повышает проводимость до ~0.5 порядка величины относительно базовых составов.

Для полученных фаз был проведен анализ химической устойчивости к CO_2 и парам H_2O. Порошки $(La_{0.9}Ca_{0.1})_2M^{3+}ZnO_{5.4}$ (M^{3+}=Al^{+3}, Sc^{+3}, In^{+3}) были обработаны в потоке углекислого газа и воздуха (в соотношении 1:1) в течение 12 часов при 500 °C. По рентгенограммам этих образцов проводили оценку химической устойчивости фаз. Установлено, что введение цинка способствует увеличению химической устойчивости материалов. При обработке в атмосфере с высоким pH_2O гидролизного разложения фаз не происходит.

1. Fung K-Z, Chen T-Y. // J. Power Sources. 2004. V. 132(1–2). P. 1–10.
2. Lybye, D., Poulsen, F.W., Mogensen, M. // Solid State Ion. 2000. V. 128. P. 91–103.
3. Nomura K., et al. // Solid State Ion. 2004. V. 175, P. 553–555.
4. Villas-Boas L.A., Souza D.P.F. // Materials Research. 2013. V. 16(5). P. 982–989.
5. He H., Huang X., Chen L. // Solid State Ion. 2000. V. 130. P. 183–193.
6. Lesnichyova A., et al. // Materials. 2019. V. 12. P. 2219.
7. Fabián M, et al. // J. Eur. Cera. Soc. 2019. V. 39(16). P. 5298–5308.
8. Sood, K., et al. // Ionics. 2015. V. 21. P. 2839–2850.
9. Egorova, A.V., Belova, K.G., Animitsa, I.E. // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94(12), P. 2488–2494.
10. Belova, K., et al. // Applied Sciences (Switzerland). 2022. V. 12(3). P. 1181.
11. Egorova, A.V., et al. // Solid State Ion. 2021. V. 372, P. 115790.

ФОРМИРОВАНИЕ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4 \cdot nH_2O$ СО СТРУКТУРОЙ РАБДОФАНА

М.О. Еникеева [1,2], О.В. Проскурина [1,2]
[1]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194064*
[2]*СПбГТИ(ТУ), просп. Московский, 26, Санкт-Петербург, 190013*

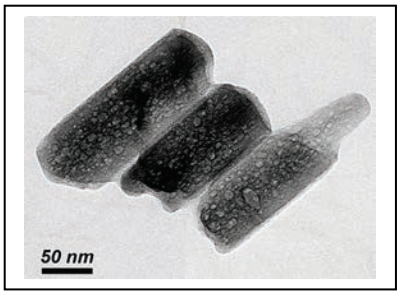
Впервые структура рабдофана ортофосфатов лантана и иттрия была расшифрована R.C.L. Mooney в гексагональной сингонии ($P6_222$ (180)) [1]. Было установлено, что соединение со структурой рабдофана содержит кристаллическую воду в каналах элементарной ячейки, но установить её локализацию не получалось. После расшифровки структуры был получен ряд соединений со структурой рабдофана на основе индивидуальных ортофосфатов «легкой» подгруппы редкоземельных элементов (РЗЭ) (La→Gd) [2,3].

Несмотря на зависимость кристаллической структуры ортофосфатов от величины кристаллического радиуса РЗЭ, существует ряд неопределенностей, требующих подробного исследования процесса формирования структуры рабдофана. Например, требовали рассмотрения вопросы кристаллизации ортофосфата иттрия (из «тяжелой» подгруппы РЗЭ), как в структурах ксенотима и черчита, так и рабдофана [3], пересмотр пространственной группы структуры рабдофана с гексагональной $P6_222$ (180) на моноклинную $C2$ (5) [4], мезопористая структура частиц при синтезе иттрийсодержащих ортофосфатов со структурой рабдофана [5,6]. Данное исследование направлено на изучение особенностей структуры наночастиц $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4 \cdot nH_2O$, полученных после гидротермально-микроволновой обработки.

Синтез нанокристаллического порошка твёрдого раствора на основе ортофосфата иттрия-лантана синтезировали в два этапа. На первом этапе осаждали $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4 \cdot nH_2O$ с использованием 0.25М раствора $NH_4H_2PO_4$, который приливали тонкой струей к раствору смеси $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при непрерывном перемешивании. Соотношение растворов реагентов было выбрано для обеспечения заданной стехиометрии продуктов реакции. Полученную суспензию белого цвета перемешивали в течение 10 минут при pH=1. Далее суспензию перемещали в автоклав микроволновой установки Anton Paar Monowave 400 (коэффициент заполнения автоклава 0.3). Гидротермально-микроволновой синтез проводили при температуре реакционной среды T=180°C и давлении P~1.5

МПа в течение 2 часов при постоянном перемешивании со скоростью 600 об/мин. По завершению изотермической выдержки осадок охлаждали до 60°C за 7 минут, затем многократно промывали дистиллированной водой, осаждали центрифугированием (11 000 об./мин) и высушивали при *T*=65°C в течение 48 часов.

Методом Ритвельда уточнена структура рабдофана в рамках моноклинной пространственной группы *C*2 (5). Полученный в результате уточнения структуры состав $Y_{0.734(3)}La_{0.266(3)}PO_4{\cdot}0.67H_2O$ близок к номинальному составу и хорошо согласуется с составом по результатам EDX $Y_{0.74(2)}La_{0.26(2)}PO_4{\cdot}0.67H_2O$. Термоанализ показал присутствие молекул воды как в структуре рабдофана, так и сорбированных на поверхности наночастиц. Анализ результатов TEM, SAXS, XRD, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (ASAP) и пикнометрических измерений плотности приводит к заключению о росте наночастиц со структурой рабдофана в виде монокристаллических стержней длиной до 500 нм и толщиной около 60–90 нм. Стержневидные монокристаллические наночастицы не содержат открытых пор, что подтверждается исследованиями ASAP, SAXS и TEM, но имеют внутренние полости (в согласии с результатами SAXS, TEM, термоанализа и пикнометрических измерений плотности) размерами около 3–6 нм согласно SAXS и TEM.



Предложен возможный механизм формирования наночастиц $Y_{0.75}La_{0.25}PO_4{\cdot}0.67H_2O$ в внутренними полостями на основе когерентно-аккомодационного срастания нанокластеров.

Данная работа выполнена при поддержке грантом РНФ 21-13-00260.

Авторы выражают благодарность В.В. Гусарову за постоянное внимание к работе и ценные замечания.

1. Money R.C.L. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. P. 1003.
2. Shelyug A., Mesbah A., Szenknect S. et al. // Front. Chem. 2018. V. 6, P. 640.
3. Rafiuddin M.R., Mesbah A., Tyagi S. et al. // J. Solid State Chem. 2022. V. 311. P. 123150.
4. Mesbah A., Clavier N., Elkaim E. et al. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 5090–5098.
5. Vanetsev A.S., Samsonova E.V. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 639. P. 415–421.
6. Ryabochkina P.A., Khrushchalina S.A. et al. // JETP Lett. 2016. V. 103 P. 743–751.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МИСФИТА SmS-TaS_2

А.Н. Еняшин[1], M.B. Sreedhara[2], L. Houben[2], R. Tenne[2]
[1]*ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620108*
[2]*Weizmann Institute of Science, Rehovot, 7610001, Israel*

Мисфитные соединения представляют собой класс двумерных материалов, состоящих из чередующихся "молекулярных" прослоек двух соединений с несоразмерностью решёток вдоль одного кристаллографического направления. Их уникальная кристаллография и электронные свойства представляют интерес для поиска новых термоэлектрических материалов. Одним из наиболее многочисленных семейств мисфитов являются мисфиты на основе слоёв нестабильных моносульфидов LnS, где Ln - РЗЭ с наиболее устойчивой степенью окисления 3+, и дисульфида TaS_2, мисфитная упаковка которых дополнительно стабилизируется переносом заряда от LnS к TaS_2 [1]. Наличие переноса заряда и степень окисления Ln в мисфитах на основе стабильных моносульфидов SmS или EuS были неясны.

В данной работе приведены сравнительные результаты квантовохимических расчётов электронной структуры мисфита SmS-TaS_2 и его родительских фаз SmS и TaS_2 в рамках метода функционала электронной плотности (DFT) с использованием упрощённой спин-поляризованной поворотно-инвариантной схемы LDA+U с эффективным параметром кулоновского отталкивания U_{eff} = 4 эВ, как имплементировано в SIESTA 4.1 [2].

Выбранная схема характеризует SmS как полупроводник с прямым типом перехода Г-Г и шириной запрещённой щели 0.69 эВ, что коррелирует с разбросом в литературных данных (0.15 - 0.71 эВ). Края запрещенной зоны SmS образованы интенсивной полосой заполненных и сильно локализованных Sm4*f*-состояний и полосой незаполненных Sm6*s*-состояний (Рис. 1a). Валентная полоса заполненных S3*p*-состояний находится на 2.5-5.5 эВ ниже, чем потолок Sm4*f*-состояний. Sm4*f*-состояния не принимают участия в образовании химической связи и номинальные степени окисления элементов соответствуют Sm^{2+} и S^{2-}.

TaS_2 является металлом, уровень Ферми в электронной структуре которого располагается на полосе хорошо локализованных Ta5d_z^2-состояний (Рис. 1b). Широкая валентная полоса состоит из доминирующих S3*p*-состояний с примесью Ta5*d*-состояний. Напротив, в широкой зоне проводимости доминируют Ta5*d*- и в меньшей степени S3*p*-состояния, которые отделены от Ta5d_z^2-полосы щелью ~0.5 эВ.

Такая картина отражает известную тенденцию TaS_2 выступать в роли акцептора электронной плотности: в составе мисфитных соединений Ta5d_z^2-полоса становится (почти) заполненной, аналогично W5d_z^2-полосе в электронной структуре полупроводникового WS_2.

Оказывается, что мисфит SmS-TaS_2 имеет металлоподобный тип электронной структуры аналогично изучавшимся ранее мисфитам (La,Y)S-TaS_2 [1] (Рис. 1c). Его металлические свойства объясняются переносом заряда от Sm4*f*- к Ta5d_z^2-состояниям, т.е. компоненты мисфита SmS и TaS_2 выступают как донор и акцептор электронной плотности, соответственно. Абсолютная величина уровня Ферми в SmS-TaS_2 находится между уровнями Ферми в электронной структуре родительских соединений. Эффективная величина заряда атомов Sm возрастает с +0.53 e в SmS до в среднем +0.81 e в $(SmS)_{1.20}TaS_2$, а эффективный магнитный момент соответственно уменьшается с 6.97 μ_B до в среднем 6.49 μ_B.

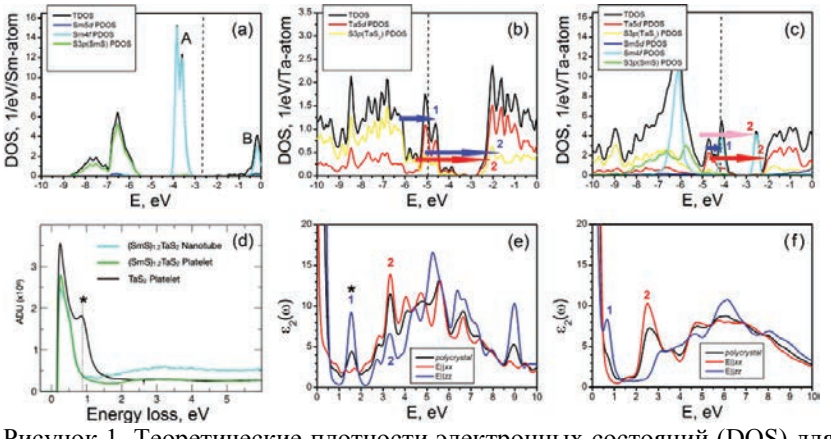


Рисунок 1. Теоретические плотности электронных состояний (DOS) для кристаллических SmS (a), TaS_2 (b) и аппроксиманта мисфита $(SmS)_{1.20}TaS_2$ (c). Отклики неупругого рассеяния вдоль кристаллографической оси *c* на экспериментальном спектре EELS для образцов TaS_2 и мисфита $(SmS)_{1.19}TaS_2$ (d) коррелируют с теоретически рассчитанными z-компонентами мнимой части диэлектрических функций $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ для TaS_2 (e) и $(SmS)_{1.20}TaS_2$ (f), вид которых объясняется соответствующими электронными переходами на панелях (b) и (c). Разница в EELS откликах чистого TaS_2 и мисфита SmS-TaS_2 обусловлена существованием переноса заряда в мисфите.

В отличие от мисфитов (La,Y)S-TaS_2, картина плотности электронных состояний (DOS) мисфита SmS-TaS_2 не может быть получена в рамках простой модели "жёсткой полосы" из DOS родительских соединений SmS и TaS_2. Перенос заряда в SmS-TaS_2 сопровождается заметной реорганизацией Sm4*f*-состояний в сравнении с таковыми для SmS (Рис. 1c). Уровень Ферми располагается на плече новой Sm4*f*-полосы, которая отщепляется от главной заполненной Sm4*f*-полосы. Новая полоса хорошо локализована и возникает посередине между заполненной и незаполненной Sm4*f*-полосами, которые были представлены у индивидуального соединения SmS.

В рамках DFT расчётов получены частотно-зависимые функции диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ в продольном (xx) и поперечном (zz) направлениях к плоскостям соединений TaS_2 и $(SmS)_{1.20}TaS_2$, где $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ - действительная и мнимая части. Теоретические результаты для TaS_2 обнаруживаются в полуколичественном согласии с оптическими свойствами, полученными в нашей работе методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (Рис. 1d). Отклик вдоль кристаллографической оси *c* TaS_2 в районе ~1 эВ, наблюдаемый в неупругой части EELS спектра низких потерь, соответствует максимуму теоретической функции $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ при ~1.5 эВ (Рис. 1e) и может быть приписан возбуждениям в полузаполненной Ta5d_z^2-полосе с некоторым вкладом от переходов между S3*p*- и Ta5*d*-состояниями (Рис. 1b). В случае мисфита SmS-TaS_2 область EELS спектра ~1 эВ, полученного также вдоль кристаллографической оси *c* SmS-TaS_2 (Рис. 1d), значительно отличается ввиду переноса заряда от SmS к TaS_2, что, соответственно, подтверждается теоретической функцией $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ для $(SmS)_{1.20}TaS_2$ (Рис. 1f).

Таким образом, как теоретические, так и спектроскопические результаты свидетельствуют о переносе заряда и наличии ионов Sm^{3+} в решётке мисфита SmS-TaS_2 [2].

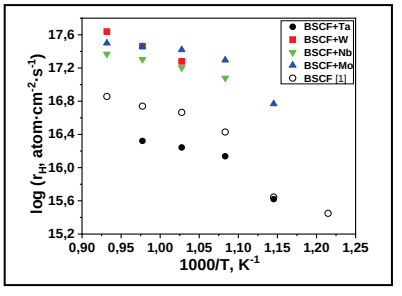
1. Hettler A., Sreedhara M.B., Serra M. et al. // ACS Nano. 2020. V. 14, P. 5445.
2. Sreedhara M.B., Bukvisova K., Khadiev A. et al. // Chem. Mater. 2022. V. 34, P. 1838.

МЕХАНИЗМ ОБМЕНА КИСЛОРОДА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ ФАЗОЙ И ОКСИДАМИ НА ОСНОВЕ $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

В.А. Еремин[1], А.Р. Ахмадеев[2], М.В. Ананьев[2], Б.В. Волошин[3], М.П. Попов[3], А.В. Фетисов[4]

[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
[2]АО «Гиредмет», ул. Электродная, 2, Москва, 111524
[3]ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
[4]ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

Перовскитоподобный оксид $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) имеет высокие значения кислородной проницаемости, токов обмена и низкие значения удельного сопротивления. Одним из недостатков этого оксида является наличие фазового перехода из кубической в гексагональную структуру в условиях работы электрохимических устройств. Одним из перспективных способов преодоления этого недостатка является допирование оксида BSCF высокозарядными металлами в подрешетку кобальта. Целью данной работы является исследование кинетики обмена кислорода газовой фазы с оксидами, полученными в результате допирования BSCF катионами Ta, W, Nb и Mo, а также сравнение полученных значений кинетических параметров обмена с ранее полученными значениями для недопированного BSCF.



Исследования были выполнены методом изотопного обмена с уравновешиванием газовой фазы по изотопу. Из экспериментальных данных были рассчитаны скорость межфазного обмена кислорода, коэффициент диффузии и скорости элементарных стадий процесса обмена. Механизм обмена был рассмотрен в рамках двухступенчатой модели А. Согласно полученным результатам, исследованные допированные оксиды и исходный BSCF можно поделить на две группы: первая – это оксиды $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}Fe_{0.2}W_{0.02}O_{3-\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.775}Fe_{0.175}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.75}Fe_{0.2}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$, у которых значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования значительно отличаются, в связи с чем скоростьопределяющей стадией процесса обмена можно уверенно назвать диссоциативную адсорбцию;

вторая – это оксиды $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.725}Fe_{0.125}Ta_{0.15}O_{3-\delta}$ и BSCF, у которых значения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования достаточно близки друг к другу, что предполагает считать их конкурирующими. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что для второй группы характерно наличие в поверхностном слое барий- и кобальтсодержащих фаз, которые могут препятствовать инкорпорированию кислорода в кристаллическую структуру. Рассчитанные коэффициенты диффузии кислорода показали, что наименьшими значениями обладает состав с танталом, а ближайшим к нему является BSCF. Расчет подвижности кислородных вакансий показал похожую тенденцию. Вероятно, различие в дефектной структуре оксидов, связанное с природой и концентрацией допантов, и приводит к различию в подвижности кислородных вакансий, что в свою очередь влияет на значения коэффициента диффузии кислорода для данного ряда оксидов.

Авторы благодарят А.В. Ходимчук, А.С. Фарленкова, А.В. Хрустова и Н.Г. Молчанову за помощь в проведении исследований.

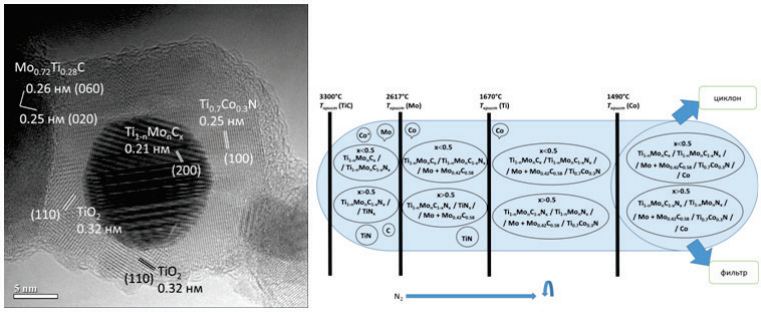
1. Eremin V.A., Ananyev M.V., Bouwmeester H.J.M. et al. // PCCP. 2020. V. 22. P. 10158–10169.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР «ЯДРО – ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА И ВАНАДИЯ В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АЗОТНОЙ ПЛАЗМЕ

А.Н. Ермаков[1], И.В. Лужкова[1], Ю.А. Авдеева[1], А.М. Мурзакаев[2]
[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская. 91, Екатеринбург, 620990
[2]ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016

В условиях плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме сформированы нанокристаллические структуры «ядро-оболочка» на основе тугоплавких соединений титана и ванадия с участием металлических слоев Ni, Co и Mo (рис.1а).

В ходе работы был предложен химический механизм формирования (рис.1б) на стадии кристаллизации в закалочной камере плазмотрона в тангенциальном потоке газообразного азота со скоростью 10^5°C/c.



а б

Рисунок 1. Наночастица TiC-Mo-Co со структурой «ядро-оболочка» (ПЭМ ВР) (а) и химический механизм ее формирования (б)

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: Синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХРОМАТОВ ВИСМУТА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ MeO - Cr_2O_3 - Bi_2O_3 (Me = Sr, Ca)

Д.С. Ершов, Н.В. Беспрозванных, О.Ю. Синельщикова
ФГБУН ИХС РАН, Санкт-Петербург, 199034, Россия

В настоящее время поиск решений экологических проблем, таких как восстановление окружающей среды после промышленного загрязнения, является весьма актуальной задачей в виду быстрого роста населения и индустриализации. Так, индустриализация и антропогенная деятельность приводят к сбросу в окружающую среду сточных вод, содержащих органические загрязнители с высокой токсичностью и низкой биоразлагаемостью [1,2]. Применяемые универсальные технологии очистки сточных вод не являются в полной мере эффективными. Было показано, что гетерогенный фотокатализ оказался особенно подходящим процессом для обеззараживания сточных вод [1,3]. Этот процесс способствует полной минерализации токсичных молекул [4].

В качестве предпосылок для использования полупроводников на основе хроматов висмута в фотокатализе можно отметить их прекрасную фотокаталитическую активность, описанную в литературе за последние годы. Так, в [5] полупроводник Bi_2CrO_6 с шириной запрещенной зоны 1.99 эВ оказался чувствителен к широкому диапазону длин волн солнечного спектра. В исследовании [6] был синтезирован новый хромат висмута $Cr_2Bi_3O_{11}$ с шириной запрещенной зоны 2.20 эВ, который мог активироваться фотонами с длиной волны менее 561 нм.

Необходимо также добавить, что система Bi_2O_3–Cr_2O_3 интересна для изучения новых магнитоэлектрических и сегнетоэлектрических соединений [7], а также проводников по ионам кислорода. Например, соединение $Bi_6Cr_2O_{15}$ имеет столбчатую структуру, в которой высокая подвижность ионов кислорода обеспечивается не только наличием столбца $(Bi_{12}O_{14})_n^{8n+}$, но и существенно зависит от атомов и их расположения [8]. Новое соединение $Bi_{31}Cr_5O_{61.5}$ может быть потенциально и ионным и электронным проводником, поскольку известная способность хрома изменять свою степень окисления с 6 на 5 или 4 приводит к появлению электронной проводимости [9]. Добавление двухвалентного катиона в висмутсодержащие материалы создает дефекты в кристаллической решетке, повышающие

проводимость керамики на порядок [10]. Предварительное исследование возможности получения в тройных системах $MeO–Cr_2O_3–Bi_2O_3$ (Me = Sr, Ca) новых электропроводящих материалов было представлено в [11]. Было установлено, что из трех возможных методов синтеза (включающих традиционный твердофазный и две разновидности метода сжигания) наиболее эффективным оказался метод сжигания органо-солевых композиций с использованием в качестве топлива многоатомного спирта – маннита. Вариации последнего были тщательно описаны и запатентованы в [12].

В качестве матрицы для допирования в двойной системе Bi_2O_3-Cr_2O_3 были синтезированы образцы в соотношении $18(Bi_2O_3):1(Cr_2O_3)$ и $6(Bi_2O_3):1(Cr_2O_3)$, которые согласно фазовой диаграмме соответствуют области формирования высокопроводящих фаз $Bi_{14}CrO_{24}$ (β_1) и $Bi_{10}CrO_{21}$ (β_2) соответственно.

Из проведенного исследования электропроводящих свойств стало известно, что практически все образцы, синтезированные пиролизом органо-солевых композиций с использованием маннита в качестве топлива, показали более высокие значения проводимости по сравнению с материалами, полученными твердофазным методом.

Стоит также отметить, для большинства рассмотренных составов допирование ведет к увеличению электропроводности материалов. При этом наилучшие значения показали составы $Bi_{14}CrO_{24}$ (β_1)

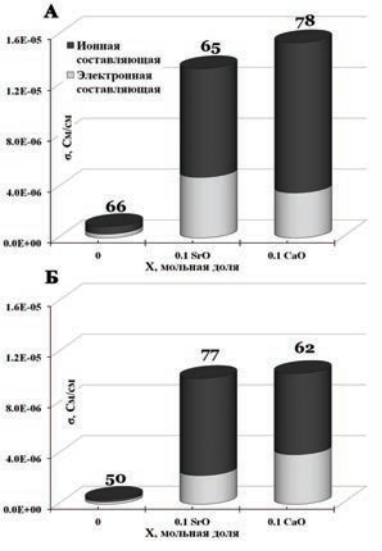


Рисунок 1. Распределение ионной и электронной составляющих проводимости при температуре 300 °C для образца $Bi_{14}CrO_{24}$ (β_1), допированного 10 мол. % SrO и 10 мол. % CaO соответственно, полученных твердофазным методом (А) и методом пиролиза с маннитом (Б) (над гистограммой в процентах указана доля ионной проводимости)

с 5 мол. % SrO и $Bi_{10}CrO_{21}$ (β_2) с 10 мол. % SrO. Для данных образцов σ ~1.0×10^{-2} См/см.

Поскольку образцы со стехиометрией 18(Bi_2O_3):1(Cr_2O_3) показали наилучшую удельную проводимость σ, то для данных составов методом Веста-Таллана были определены числа переноса и доли ионной и электронной проводимости при 300 °C (Рис. 1). Основную долю составляет ионная проводимость, которая лежит в диапазоне от 50 до 78 % от общей электропроводности.

Фотокаталитическую активность полученных материалов оценивали по реакции разложения органического красителя: метиленового голубого (МГ). Водный раствор МГ с концентрацией красителя 10 мг/л смешивали с тестируемым фотокатализатором, содержание которого в растворе составляло 1 г/л. Минимальный уровень красителя – C/C_0 = 0.86 был достигнут при использовании недопированного образца $Bi_{14}CrO_{24}$ (β_1). В то же время стоит заметить, что внедрение добавок CaO и SrO в образец не приводит к увеличению его фотокаталитической активности.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0008).

1. Chawla H., Chandra A., Ingole P.P. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 95. P. 1–15.
2. Janani B., Syed A., Al-Shwaiman H.A. et al. // Colloids Surf. A. 2021. V. 622. P. 126671.
3. de Moraes N.P., da Silva Rocha R., da Silva M.L.C.P. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 23895–23909.
4. Basturk E., Karatas M. // J. Photochem. Photobiol. A. 2015. V. 299. P. 67–72.
5. Li Z., Zhang Z., Wang L. et al. // J. Catal. 2020. V. 382. P. 40–48.
6. Gao X., Huang K., Zhang Z. et al. // Chem. Commun. 2022. V. 58. P. 2014-2017.
7. Wong Y.C., Tan Y.P. // Pertanika J. Sci. & Technol. 2013. V. 21. P. 97–110.
8. Grins J., Esmaeilzadeh S., Hull S. // J. Solid State Chem. 2002. V. 163. P. 144–150.
9. Colmont M., Drache M., Roussel P. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 7207–7212.
10. Fung K.Z., Baek H.D., Virka A.V. // Solid State Ion. 1992. V. 52. P. 199–211.
11. Ershov D.S., Besprozvannykh N.V., Sinel'shchikova O.Yu. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 684–691.
12. Patent RU 2595343 C2, D.S. Shtarev, A.V. Shtareva, K.S. Makarevich, M.V. Pereginyak, Date of publication: 27.08.2016 Bull. № 24.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, XPS И NEXAFS СПЕКТРЫ ПИРОХЛОРА $Bi_{1.6}Fe_{0.8}Ta_{1.6}O_{7\pm\Delta}$

Н.А. Жук[1], М.Г. Кржижановская[2], А.В. Королева[2], С.В. Некипелов[3], А.Д. Шпынова[1], В.А. Муравьев[1], К.А. Баданина[1], А.М. Попов[1], К.Н. Паршукова[1], Е.П. Рыльченко[1], Е.А. Серебряков[1]

[1]*Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Октябрьский проспект, 55, Сыктывкар, 167001*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетский проспект, 7/9, 199034, Санкт-Петербург*

[3]*Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН, ул. Оплеснина,4, Сыктывкар,167982*

Исследованы кристаллическая структура, термическая стабильность, термическое расширение и зарядовое состояние ионов в составе пирохлора $Bi_{1.6}Fe_{0.8}Ta_{1.6}O_{7\pm\Delta}$, синтезированного традиционным керамическим способом. Структурные параметры разупорядоченного пирохлора получены методом Ритвельда (пр. гр. *Fd-3m*:2 (№ 227), 10.49689(3) Å, Z=8). Образец характеризуется пористой микроструктурой, образованной частично сросшимися зернами с продольным размером 0.2-2 мкм. Методом высокотемпературной рентгенографии установлено, что $Bi_{1.6}Fe_{0.8}Ta_{1.6}O_{7\pm\Delta}$ термически стабилен до температуры ~1140°C. Параметр элементарной ячейки *a* и КТР равномерно слабо увеличиваются от 10.4796 Å до 10.5603 Å и от 4.5 до 9.2×10^{-6} °C^{-1} в температурном интервале 30÷1050 °C, что характерно для каркасных структур типа пирохлора. Термическое поведение пирохлора в низкотемпературной области (-170÷100 °C) отличается более высокими темпами роста КТР от 1.3 (-170 °C) до 4.6×10^{-6} °C^{-1} (100 °C) и, напротив, малыми – параметра ячейки от 10.48627 (-170 °C) до 10.49444 Å(100 °C). По данным NEXAFS и XPS-спектроскопии ионы находятся в зарядовом состоянии Bi(III), Ta(V), Fe(III).

НОВЫЕ МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В.П. Жуков
ИХТТ УрО РАН, Первомайская 91, Екатеринбург, 620990

За последнее десятилетие большое развитие получили квантово-химические методы моделирования термоэлектрических свойств твердых тел. Основой таких методов являются транспортная теория Больцмана, теория Онзагера термоэлектрических свойств, теория Мигдала-Элиашберга рассеяния электронов фононами, методы Брукса-Херинга и Конвелла-Вайскопфа оценки рассеяния электронов на дефектах и подход Займана к оценке сопротивления [1]. Разработанные программы расчетов являются надстройками над известными программами расчета электронной структуры на базе теории функционала электронной плотности (Quantum Espresso, VASP, Abinit и др). Во все программы заложена возможность оценки влияния допирования на свойства термоэлектриков в зависимости от концентрации носителей тока. На базе расчетов зонной структуры и свойств ряда полупроводников (CdO, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $LaCoO_3$) мы оценили реализуемые в ряде программ (Boltztrap, EPW, Perturbo, Amset) скорость и точность вычисления термоэлектрических характеристик. Наиболее мощный подход реализован в программном комплексе Amset, в котором включено взаимодействие носителей с дефектами, учтены все основные виды рассеяния на фононах (рассеяние на акустических и полярных оптических фононах, пьезоэлектрическое рассеяние) и рассеяние на дефектах. Использование эффективных приближений для расчета электрон-фононных взаимодействий приводит к значительному ускорению в сравнении с другими вариантами расчетов. Выполненные нами по этой методике расчеты термоэлектрической функции мощности для $SrTiO_3$ и $CaTiO_3$ позволили оценить уровень гетеровалентного допирования, приводящего к оптимальным значениям термоэлектрической добротности данных материалов.

1. Jacobony C. // Theory of electron transport in semiconductors. Springer, 2010.

ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА, ПРОВОДИМОСТЬ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОСТВА И МАГНИТНЫЕ СОСТОЯНИЯ КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА

В.П. Жуков
ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Кобальтит лантана $LaCoO_3$ является немагнитным при температурах ниже 100 К, но при более высоких температурах переходит в парамагнитное состояние с температурной зависимостью намагниченности значительно отклоняющейся от закона Кюри, тогда как при температуре 400 - 600 К наблюдается медленный переход в ферромагнитное состояние. Как в немагнитном, так и в парамагнитном состояниях $LaCoO_3$ проявляет полупроводниковые свойства с шириной запрещенной щели ~0.6 эВ. Экспериментальные исследования позволили прийти к выводу о том, что свойства $LaCoO_3$ в значительной мере определяются наличием нескольких магнитных состояний атомов кобальта, низшего (LS) со спином S=0, промежуточного (IS) с S=1 и, вероятно, высшего (HS) с S=2. Однако, данное положение противоречит результатам ряда расчетов электронной зонной структуры на базе теории функционала электронной плотности (ФЭП). В частности, предположение о наличии IS-состояния не согласуется с полупроводниковой проводимостью соединения. С целью выяснить природу магнитных состояний $LaCoO_3$ мы выполнили серию расчетов его зонной структуры методом PAW теории ФЭП, реализованном в программном комплексе VASP. Были проведены расчеты гомогенной и негомогенной немагнитной, ферро- и антиферромагнитной зонных структур $LaCoO_3$ с варьированием обменно-корреляционного параметра U от 1 до 8 эВ, а стартовых магнитных моментов от 1 до 5 μ_B. Расчеты показывают, что полупроводниковой проводимостью, в соответствии с экспериментом, обладают немагнитные LS-состояния с шириной запрещенной зоны 0.6 эВ. Для негомогенных магнитных структур, т.е. с разными значениями моментов на соседних атомах Co, в соответствии с проводимостью и оптическими свойствами, для IS-состояний наблюдается открытие запрещенной зоны шириной 0.6 – 1.0 эВ.

Для ряда моделей с минимальными значениями полной энергии были выполнены расчеты частотно-зависимой диэлектрической функции $\varepsilon_1+i\varepsilon_2$ Сопоставление ε_2 с имеющимися экспериментальными данными подтверждает, что около 300 К наиболее вероятным является гомогенное состояние IS-типа. Однако, мы не находим признаков наличия состояний HS-типа.

О РАСЧЕТЕ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ

В.Д. Журавлев
ИХТТ РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620990

Возможность стабилизации нестабильных при умеренно высоких температурах поликатионных оксидов, получивших название высоко энтропийно-стабилизированных оксидов (ВЭО) [1] вызвала повышенный интерес среди исследователей и попытки анализа и расчета существования температурно-концентрационных областей их существования. Обоснование стабилизации поликомпонентного оксида с увеличением числа компонентов принято связывать с конфигурационной энтропией. Увеличение числа элементов, хаотично распределенных в одной или нескольких позициях кристаллической решетки сопровождается возрастанием конфигурационной энтропия согласно уравнению 1:

$$\Delta S_{конф}=-R[(\sum x_i \ln x_i)_{кат.}+(\sum x_j \ln x_j)_{ан}], \qquad (1)$$

где x_i и x_j – мольные доли фракций элементов , занимающих места катионов и анионов, соответственно, R - универсальная газовая постоянная. Для регулярных твердых растворов [2] при эквимолярных составах $\Delta G_{см}$, $\Delta H_{см}$ и $-\Delta S_{см}$ (Рис. 1а,б) достигают максимума. С увеличением числа компонентов в составе системы (соединения) абсолютное значение энтропии возрастает (Рис. 1в), создавая условия для снижения $\Delta G_{см}$. Поэтому, чтобы стать «энтропийно-стабилизированной», система должна иметь как *высокую конфигурационную энтропию*, так и умеренное значение энтальпии твердого раствора (энтальпию смешения, $\Delta H_{см}$). В этом случае, энтропия может придать термодинамическую стабильность многокомпонентному оксиду.

«Неожиданность» появления многокомпонентных ВЭО и открывающиеся при этом перспективы их применения стимулировали попытки сформулировать эмпирические правила их поиска и моделирования. Дженадич и соавт. [3] предложили три «правила отбора» эквиатомных составов, склонных к образованию однофазных ESO: катионы должны иметь близкие ионные радиусы; по крайней мере, один из оксидов должен быть неизоструктурным остальным и, хотя бы одна оксидная пара не должна иметь полной смешиваемости на бинарной фазовой диаграмме оксидов [3]. Однако, вероятностный

анализ стабилизации ВЭО может быть осуществлен рассматривать образование ВЭО как результат смешения двух соединений квазибинарной оксидной системы, типа x_1A – $(1-x_2)Б$, где исходные компоненты А и Б представляют собой низкоэнтропийные или среднеэнтропийные соединения (Табл.1).

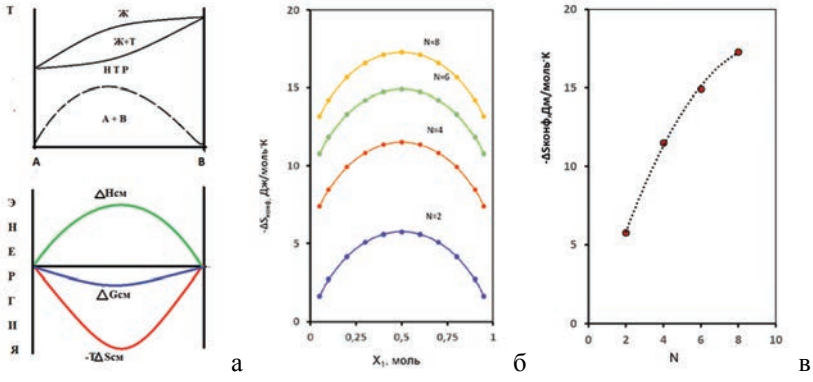


Рисунок 1. а) соотношение между термодинамическими функциями непрерывного твердого раствора и его диаграммой состояния; б) изменение -ΔS состава многокомпонентной системы; в) увеличение – ΔS от числа компонентов системы

Таблица 1. Моделирование состава катионной подрешетки ВЭО

N	А	Б	состав,
3	$A_{0.66}B_{0.34}$	$B_{0.32}C_{0.66}$	$A_{0.33}B_{0.33}C_{0.33}$
3	$A_{0.5}B_{0.5}$	C	$A_{0.25}B_{0.25}$ $C_{0.5}$
4	$A_{0.5}B_{0.5}$	$C_{0.5}D_{0.5}$	$A_{0.25}B_{0.25}$ $C_{025}D_{0.25}$
4	$A_{0.6}B_{0.4}$	$C_{0.8}D_{0.5}$	$A_{0.3}B_{0.2}C_{0.4}D_{0.25}$
5	$A_{0.2}B_{0.4}C_{0,4}$	$A_{0.2}D_{0.4}E_{0.4}$	$A_{0.2}B_{0.2}C_{0,2}D_{0.2}E_{0.2}$
6	$A_{0.333}B_{0.333}C_{0,333}$	$D_{0.333}E_{0.333}F_{0.333}$	$A_{0.166}B_{0.166}C_{0.166}$ $D_{0.166}E_{0.166}F_{0166}$
6	$A_{0.4}B_{0.4}C_{0,2}$	$D_{0.5}E_{0.2}F_{0.3}$	$A_{0.2}B_{0.2}C_{0.1}D_{0.25}E_{0.1}C_{0.15}$
8	$A_{0.25}B_{0.25}C_{0,,25}D_{0.25}$	$E_{0.25}F_{0.25}G_{0.25}H_{0.25}$	$A_{0.125}B_{0.125}C_{0,1,25}D_{0.125}E_{0.125}$ $F_{0.125}G_{0.125}H_{0.125}$

Абсолютное значение конфигурационной энтропии возрастает с увеличением N. Но поскольку максимумы сглажены, то отклонения ±0,2 моля от состава x=0.5 незначительно, на 4-6%, уменьшают величину конфигурационной энтропии. С увеличением N от 4 до 8 снижение- $\Delta S_{конф}$ в результате отклонения от $x_1=x_2=0.5$ уменьшается на 5,9 – 3,9%. Это может стать весомым аргументом при использовании дорогостоящих компонентов.

Представление ВЭО в виде квазибинарной системы типа МО – М(I)О позволяет перейти к расчетам $\Delta H_{см}$ ВЭО в приближении регулярных растворов [4-6] по уравнению 2:

$$\Delta H_{см}=A\,(\Delta D/D)^2 + B\,(\Delta\varepsilon)^2/2D + X_2\Delta H_{I\text{-}II},\ \text{кал/моль} \qquad (2)$$

где $\Delta D/D$ – относительная разница расстояний катион-кислород в координационных полиэдрах (КП) замещения, $\Delta\varepsilon$ – разница в степени ионности связи катион –кислород в КП замещения, $\Delta H_{I\text{-}II}$ – энтальпия перехода соединения-примеси в кристаллическую структуру соединения-матрицы, если соединения не изоструктурны. Для решения уравнения 2 автором предложены полуэмпирические методы расчета, позволяющие, оценить протяженность первичных твердых растворов ВЭО с не эквимолярным содержанием компонентов, а также рассчитать температуры распада высокотемпературных ВЭО при снижении температуры. Анализ показывает (Рис. 1а), что максимальное снижение границы распада высокотемпературных НТР должно наблюдаться у первичных ТР с не стехиометричным соотношением компонентов.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0397-2019-0002 (Рег. № НИОКТР АААА- А19-119031890026-6).

1. Rost C.M., Sachet E., Borman T. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8485.
2. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука. 1977. 251 с.
3. Djenadic R., Sarkar A., Clemens O. et al. // Mater. Res. Lett. 2017. V. 5. P. 102–109.
4. Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г., Ермакова Л.В., Нефедова К.В. // ЖНХ. 2011. Т. 56. С. 805–808.
5. Журавлев В.Д. // Известия РАН. Сер.физическая. 2007. Т. 71. №5. С. 605-608.
6. Журавлев В., Резницких О.Г. Расчет взаимозамещений катионов в сложных оксидах. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2015. 66 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И НАНОЧАСТИЦ ЛЮМИНОФОРОВ СОСТАВА $MeO_2(Ln_2O_3)$ (Me=Zr, Ti; Ln=Eu, Tb)

А.Ю. Завьялова[1], Р.Ю. Смыслов[2], А.Н. Бугров[1,2]
[1]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова 5, 197022 Санкт-Петербург, Россия*
[2]*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Большой пр. 31, 199004, Санкт-Петербург, Россия*

Композиционные материалы на основе прозрачных во всем диапазоне длин волн полимерных связующих в сочетании с неорганическими нанолюминофорами перспективны для производства светодиодов и оптических волноводов [1, 2]. С целью получения красных, зеленых, синих и белых светодиодов обычно используют ионы Eu^{3+}, Tb^{3+}, Tm^{3+}, а также их комбинации. Введение ионов лантанидов в кристаллическую решетку оксидов металлов позволяет существенно повысить эффективность и продолжительность их излучения, добиться узких линий люминесценции чистых цветов в видимой области спектра, а также избежать фотодеградации неорганического люминофора. В качестве кристаллической структуры для ионов лантанидов оптимально подходят наночастицы диоксида циркония и титана, так как их можно получать в различных полиморфных модификациях, они химически стабильны, нетоксичны, обладают прозрачностью в видимом и УФ-диапазонах, имеют высокий показатель преломления, а также большую ширину запрещенной зоны [3]. Среди полимерных матриц для создания фотоактивных систем наиболее часто используют полиметилметакрилат (ПММА) из-за его прозрачности в видимом, УФ и ИК-диапазонах, фотохимической стабильности и термической устойчивости [4]. Комбинирование в фотоинертной полимерной матрице оксидных наночастиц с различными типами ионов лантанидов дает возможность контролировать цветовое решение для получаемых оптических материалов как за счет выбора состава композита, так и длины волны возбуждения люминесценции [5].

Поэтому данная работа была посвящена получению перспективных для использования в оптических приложениях растворимых и нерастворимых люминесцентных материалов на основе ПММА и наночастиц $ZrO_2(Ln_2O_3)$ (Ln=Eu, Tb). Композиционные материалы были получены методом радикальной полимеризации in situ, для них

исследовалось влияние надмолекулярной организации полимерной матрицы и кристаллической структуры оксидных наночастиц на люминесцентные характеристики ионов лантанидов, эффективность преобразования ими энергии электронного возбуждения в излучение видимого света.

Предварительно были синтезированы наночастицы $ZrO_2(Ln_2O_3)$ (Ln=Eu, Tb) со средним размером ~10 нм, которые обладали люминесценцией в красной и зеленой областях видимого спектра при возбуждении длинами волн 230-260 нм. Для наночастиц $ZrO_2(Eu_2O_3)$ при разной концентрации Eu^{3+} (2, 5, 7, 10, 15 мол.%) было изучено влияние содержания моноклинной и тетрагональной модификаций на профиль характеристического спектра люминесценции. В качестве альтернативной матрицы для ионов Ln^{3+} были рассмотрены наночастицы диоксида титана. Установлено, что наночастицы $TiO_2(Eu_2O_3)$ проявляют антенный эффект, поглощая излучение в области 350-550 нм и конвертируя его в излучение Eu^{3+} в красной области спектра.

Для равномерного распределения наночастиц в матрице ПММА проводилась функционализация поверхности наночастиц 3-(триметоксисилилпропил) метакрилатом. Установлено, что функционализация поверхности наночастиц люминофоров с помощью кремний-органического соединения и внедрение их в фотоинертную матрицу ПММА не препятствуют получению люминесцентного сигнала. Был синтезирован нерастворимый композиционный материал, на основе ПММА, содержащий наночастицы $ZrO_2(Eu_2O_3, Tb_2O_3)$, а также композит, включающий два типа люминофоров $ZrO_2(Eu_2O_3)$ и $ZrO_2(Tb_2O_3)$. Было показано, что материал, содержащий наночастицы двух типов обладает возможностью селективного возбуждения люминесценции в красной и зеленой областях видимого спектра. Совместное введение ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в нанокристаллический ZrO_2 привело к тому, что композиты, содержащие частицы люминофора $ZrO_2(Eu_2O_3, Tb_2O_3)$ обладали люминесценцией как в красной, так и в зеленой области спектра при возбуждении любой длиной волны в области 230-325 нм.

1. Antić Ž., Krsmanović R., Marinović-Cincović M. at al. // Acta Phys. Polonica A. 2010. V. 117. P. 831-836.
2. Luo Y., Yan Q., Wu S. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2007. V. 191. P. 91–96.
3. Ma H., Jen A.K.Y., Dalton L.R. // Adv. Mater. 2002. V. 14. P. 1339.
4. Pinnarò P., Soriani A., D'Alessio D. at al. // J. Exp. Clin. Cancer. Res. 2011. V. 30, P.7.
5. Gibelli E.B. et al. // J. Photochem. Photobiol. A. 2013. V. 251. P. 154–159.

ОПИСАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ КОГЕРЕНТНОГО ПОТЕНЦИАЛА

В.М. Зайнуллина[1,2], М.А. Коротин[2]
[1]*ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия 620990*
[2]*ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия 620108*

Метод когерентного потенциала КП (Coherent Potential Approximation, CPA), разработанный для расчета неупорядоченных сплавов замещения, в настоящее время является наиболее эффективным инструментом изучения и анализа свойств неупорядоченных твердофазных систем.

Новый вариант метода КП в формализме функций Грина в базисе функций Ванье [1,2] переформулирован с использованием аппарата теории динамического среднего поля (Dynamic Mean Field Theory, DMFT). Отличительными особенностями современного варианта КП являются как учет сильных электронных корреляций и спин-орбитального взаимодействия в приближении статического среднего поля при наличии *d*- и *f*-атомов и дефектов, так и рассмотрение вакансий в качестве примеси замещения (отклонение от стехиометрического состава).

В новом КП подходе вычисленные характеристики электронных спектров и величины магнитных моментов на атомах ПМ в неупорядоченных многокомпонентно легированных твердофазных системах с произвольной концентрацией, расположением и типом атомарных дефектов структуры находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Ряд рассматриваемых систем включал в себя соединения со структурой корунда - многокомпонентно легированный *s*-, *p*- и 4*d*-элементами α-Al_2O_3 (*пр. гр. R-3c*) и нестехиометрические фазы Лавеса $CeFe_2$:Mn (*пр.гр. Fd-3m*). Данные неупорядоченные твердофазные соединения обладают набором технологически важных свойств, используемых (или рекомендуемых к использованию) в различных приложениях, в том числе в катализе и микроэлектронике.

1. Коротин М., Скориков Н., Зайнуллина В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. С. 884.
2. Korotin M., Skorikov N., Anokhin A. // Physica B. 2017. V. 526. P. 14.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiO_2-Gd_2O_3

В.В. Злобин, И.И. Михайлов, О.В. Альмяшева
СПбГЭТУ «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197022

Титанатные пирохлоры редкоземельных элементов (РЗЭ) представляются крайне перспективными материалами в качестве твердых электролитов и электродов со смешанной ионно-электронной проводимостью [1], компонентов сегнетоэлектрических/диэлектрических устройств [2, 3]. Помимо этого, способность пирохлоров включать в структуру РЗЭ в относительно высоких концентрациях делают их потенциальными кандидатами в качестве люминофорных матриц [4]. В частности, допирование $Gd_2Ti_2O_7$ ионами РЗЭ позволяет использовать в его в фототермических датчиках, устройствах распознавания отпечатков пальцев [5, 6]. Однако, как морфологические характеристики матрицы $Gd_2Ti_2O_7$, так и фотолюминесцентные свойства наноструктуры в целом существенно зависят от способа получения и параметров синтеза [7]. В связи с этим целью работы являлось изучение влияния метода и условий синтеза на процессы образования, роста и функциональные характеристики нанокристаллов $Gd_2Ti_2O_7$, допированных РЗЭ.

Материалы на основе системы TiO_2-Gd_2O_3 синтезировали следующим образом: смесь водного раствора нитрата гадолиния и растворов полиэтиленгликоля и тетраизопропоксида титана в изопропиловом спирте доводилась до гелеобразного состояния при постоянном перемешивании и температуре T = 75ºС. Затем проводилась термическая обработка полученного геля в сушильном шкафу в течение 2 часов при T = 350ºС, с последующим обжигом в муфельной печи. Температура обжига и время изотермической выдержки варьировались в широком диапазоне значений T = 400ºС - 1300ºС, τ = 1 – 8 ч. Допирование титаната гадолиния осуществлялось путем введения ионов Eu^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+} в реакционную систему на этапе гелеобразования в виде водных растворов нитратов соответствующих РЗЭ.

Синтезированные материалы изучались комплексом методов физико-химического анализа, включающим порошковую рентгеновскую дифракцию, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофлуоресцентную и

инфракрасную спектроскопии, низкотемпературную сорбцию азота и регистрацию спектров фотолюминесценции.

На основании анализа полученных данных предложен механизм образования нанокристаллов $Gd_2Ti_2O_7$ в условиях использованного метода. По-видимому, на этапе гелеобразования и предварительной термообработки формируется рентгеноаморфный предшественник, в котором пространственная координация атомов титана и гадолиния, схожа со структурой пирохлора, что приводит к снижению температуры начала образования $Gd_2Ti_2O_7$ до $T \approx 700$ ºC.

Термообработка при температуре T = 800ºC - 1200ºC активизирует процессы массопереноса в системе TiO_2-Gd_2O_3, что приводит к завершению процесса формирования полностью кристаллического титаната гадолиния со структурой пирохлора и значительному росту кристаллитов.

Показано, что изменение спектров фотолюминесценции $Gd_2Ti_2O_7$, допированного Sm^{3+}/Nd^{3+}, связано с изменением локализации ионов РЗЭ в матрице пирохлора.

Исследования проведены с использованием оборудования Инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ). Отдельная благодарность куратору ИЦ Д.П. Даниловичу.

1. Kramer S.A., Tuller H.L. // Solid State Ion. 1995. V. 82. P. 15-23.
2. Dasgupta P., Mukherjee S., Bhowmik R.N. et al. // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 26-30.
3. Cepeda-Sánchez N.M., Díaz-Guillén J.A., Maczka M. et al. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13513-13529.
4. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. 1979. Т. 48. С. 423-447.
5. Park S.J., Kim J.Y., Yim J.H. et al. // J. Alloys Compd. 2018. V. 741. P. 246-255.
6. Ćulubrk S., Lojpur V., Ahrenkiel S.P. et al. // J. Lumin., 2016. V. 170. P. 395-400.
7. Ćulubrk S., Antić Ž., Marinović-Cincović M. et al. // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 598-606.

АМОРФНЫЕ АПКОНВЕРСИОННЫЕ НАНОЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТОВ И ГЕРМАНАТОВ РЗЭ

М.Г. Зуев[1], А.А. Васин[1], В.Г. Ильвес[2], С.Ю. Соковнин[2,3],
[1]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*
[2]*ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016*
[3]*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*

В докладе рассмотрены аморфные нанопорошки сложных оксидов, полученные нами впервые путём испарения мишеней из спечённых микрообразцов силикатных и германатных люминофоров со структурой оксиапатита [1,2]: $Sr_2Y_{6,8}YbEr_{0,2}Si_6O_{26}$, $Sr_2Y_{8-x-y}Yb_yTm_xSi_6O_{26}$ и $Sr_2La_{8(1-x-y)}Er_xYb_yGe_6O_{26}$. Использовался метод получения наночастиц с помощью испарения электронным пучком [3]. При испарении силикатов и германатов РЗЭ не происходит их разложения. Размер частиц составляет 5 − 64 нм. Исследованы спектрально-люминесцентные свойства нанолюминофоров. Установлена модификация колебательных спектров наночастиц в сравнении с объемными образцами. Обнаружено уширение линий люминесценции образцов при переходе от микро- к наносостоянию.

При накачке нанообразца, полученного на основе $Sr_2Y_{6,8}YbEr_{0,2}Si_6O_{26}$, лазерным излучением ($\lambda_{ex}$=980 нм) и мощностью 78 мВт, существует пороговая заселённость энергетических уровней ионов Er^{3+}. Излучение лазера осуществляет резонансную накачку перехода $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4F_{9/2}$. Затем идет интенсивное красное излучение (переход $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). В нанофосфоре обнаружена фотонная лавина, при которой интенсивность красного излучение увеличивается в ~80 раз по сравнению с объёмным фосфором.

1. Zuev M.G., Sokovnin S.Yu., Il’ves V.G., Baklanova I.V., Vasin A.A. // J. Solid State Chem. 2014. V. 218. P. 164-170.

2. Zuev M.G., Sokovnin S.Yu., Il’ves V.G., Vasin A.A. // Results in Optics. 2021. V. 5. P. 100189.

3. Sokovnin S.Yu., Il’ves V.G., Zuev M.G. // Production of complex metal oxide nanopouders using pulsed electron beam in low-pressure gas for biomaieriats application. In: Engineering of Nanobiomaterials Applications of Nanobiomaterials. 2016. V. 2. / Ed. A. Grumezescu. Elsevier.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ $Me(OH)_2$–GeO_2–H_2O (*Me* = Mg, Ni, Co, Fe)

А.А. Иванова[1,2], Е.К. Храпова[2], А.А. Красилин[2]
[1]*СПбГТИ(ТУ), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013*
[2]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021*

Гидрогерманаты являются аналогами слоистых гидросиликатов с замещением Si^{4+} на Ge^{4+}. Благодаря размерному несоответствию тетраэдрического и октаэдрического подслоев гидросиликаты обладают способностью к изгибу и формированию наносвитков, что также должно быть характерно и для гидрогерманатов [1].

На сегодняшний день гидрогерманаты как класс соединений практически не исследован. В литературе встречаются лишь варианты синтеза гидрогерманатов никеля пластинчатой морфологии [2].

В докладе приводятся результаты исследования возможности получения гидрогерманатов с общей химической формулой $Me_3Ge_2O_5(OH)_4$ (*Me* = Mg, Ni, Co, Fe) при различных условиях гидротермальной обработки.

На первом этапе происходило приготовление исходной композиции: при постоянном перемешивании в водном растворе NaOH растворяли GeO_2, затем по каплям добавляли водный раствор соли необходимого металла. При этом исходная композиция для гидрогерманатов Fe(II) и Co(II) изготовлялась в перчаточном боксе с инертной атмосферой аргона и с использованием деаэрированной воды. Полученные осадки отмывали, измельчали и подвергали гидротермальной обработке. В случае гидрогерманатов железа – свежеосаждённый осадок сразу помещался в тигель для проведения гидротермальной обработки.

По данным рентгенофазового анализа все полученные образцы являлись однофазными. Увеличение температуры гидротермальной обработки приводило к формированию хорошо окристаллизованных пластинчатых частиц гидрогерманатов магния и никеля размером 1–1.5 мкм по данным сканирующей электронной микроскопии, в то время как в исходных композициях и образцах, синтезированных при 100ºС, предположительно образовались изогнутые пластины, размер кристаллитов в которых составлял менее 5 нм (по данным рентгеновской дифракции). Гидрогерманаты кобальта и железа имели меньшие размеры по сравнению с гидрогерманатами никеля и магния вне зависимости от температуры обработки, но при увеличении температуры размер частиц также увеличивался и составлял 0.2–0.4 мкм.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1962.2021.1.3.

1. Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. // Crystals. 2020. V. 10. P. 654.
2. Красилин А.А., Храпова Е.К. // ЖПХ. 2017. Т. 90. С. 25-30.

ВЛИЯНИЕ РАССЕЛЕНИЯ ИОНОВ Mn^{2+} ПО НЕЭКИВАЛЕНТНЫМ КРИСТАЛЛОГРИФИЧЕСКИМ ПОЗИЦИЯМ СТРУКТУРЫ ВИЛЛЕМИТА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$

И.В. Иванова[1], Н.А. Зайцева[1,2], Р.Ф. Самигуллина[1], Т.И. Красненко[1]
[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
[2]УГГУ, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144

Кристаллофосфоры, необходимые для различных устройств, представляют собой неорганическую матрицу, допированную ионами активатора люминесценции. Принимающей матрицей кристаллофосфора зеленого свечения Zn_2SiO_4:Mn является α-Zn_2SiO_4 (виллемит), каркасная структура которого образована тетраэдрами $[SiO_4]^{4-}$ и $[ZnO_4]^{6-}$, связанными по вершинам атомами кислорода. Ионы-активаторы Mn^{2+} замещают Zn^{2+}, образуя твердый раствор $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$.

Особенность структуры виллемита определяется тем, что катионы Zn^{2+} занимают две неэквивалентные кристаллографические позиции Zn(1) и Zn(2). При допировании катионной подрешетки ионы марганца замещают цинк в обоих отличающихся по размеру ($V[Zn(2)O_4]>V[Zn(1)O_4]$) тетраэдрах и дают два близких по энергии пика люминесценции, сливающихся на спектрах в один широкий несимметричный пик. В работе решались следующие вопросы: 1. Коррелирует ли размер полиэдров матрицы со степенью замещения цинка марганцем? 2. Как меняется с ростом концентрации Mn^{2+} энергия пиков люминесценции? 3. Влияет ли на положение пиков люминесценции и на их интенсивность содопирование оптически неактивными ионами? Решение этих вопросов позволяет установить заселенность катионных позиций, объяснить изменение чистоты свечения с ростом концентрации допанта, выяснить как изменяются люминесцентные характеристики при содопировании.

Ранее [1] методом РФА установлено, что при введении в матрицу ионов марганца среднее расстояние металл-кислород в полиэдре $[Zn(1)O_4]$ меняется значительно слабее, чем в $[Zn(2)O_4]$. При этом степень искажения полиэдров, оцененная как отношение разницы наибольшей и наименьшей длин связей к их среднему значению в полиэдре $[Zn(2)O_4]$ уменьшается. Следовательно, ионы марганца предпочитают заселять позиции Zn(2).

Разложение экспериментального пика люминесценции на две гауссианы позволяет оценить вклады ионов Mn^{2+}/Zn(1) и Mn^{2+}/Zn(2) в люминесценцию каждого образца твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ [2]. Примеры разложения на гауссианы представлены на Рис. 1.

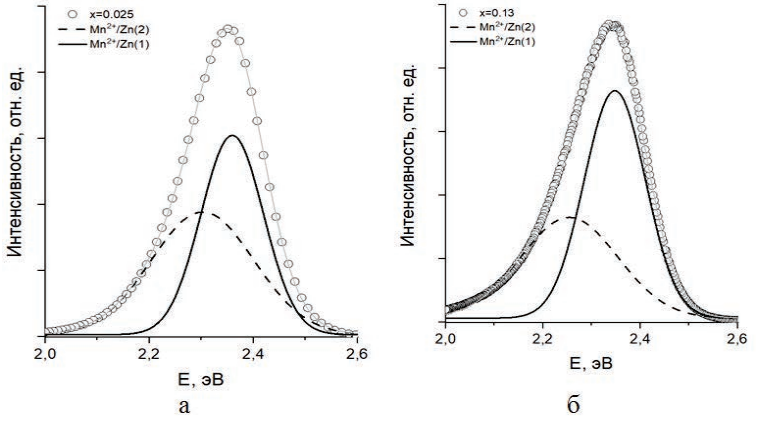
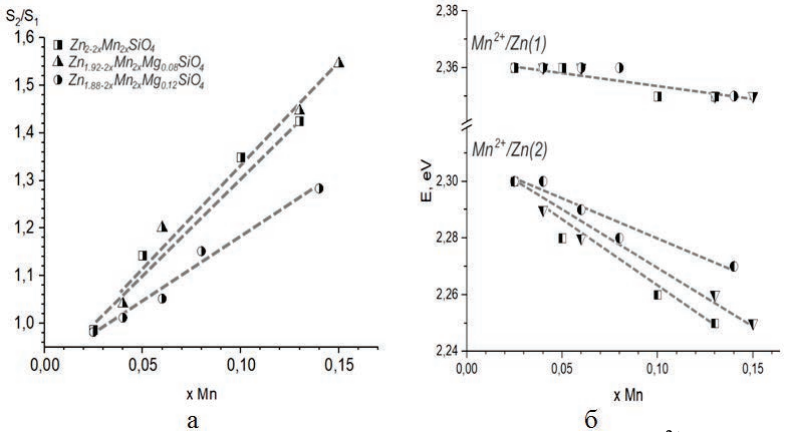


Рисунок 1. Спектры фотолюминесценции $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, интегральная огибающая и гауссовы составляющие (1 и 2), соответствующие люминесценции разных центров Zn(1) и Zn(2).

Интегральная светимость ионов Mn^{2+}/Zn(1) и Mn^{2+}/Zn(2) соответствует площадям гауссиан S_2 и S_1. Показано (Рис. 2а), что больший вклад в люминесценцию дает марганец в позиции Zn(1), несмотря на преимущественное заселение марганцем позиции Zn(2). Это соотношение светимостей может быть обусловлено более сильным искажением полиэдров $[Zn(1)O_4]$, приводящим к частичному снятию запретов для электронных переходов в расположенных там ионах Mn^{2+} [3]. Добавка ионов магния (6%) приводит к более равномерному распределению светящихся ионов марганца по неэквивалентным позициям (Рис. 2б).

Установлено, что для всех образцов с ростом количества *x* ионов-активаторов Mn^{2+} обе гауссианы смещаются в область меньших энергий (Рис. 2б). Для ионов Mn^{2+} в позиции Zn(1) этот «красный сдвиг» незначителен и не зависит от наличия содопанта-магния. «Красный сдвиг» гауссианы для Mn^{2+}/Zn(2) выражен гораздо сильнее, а содопирование магнием позволяет его уменьшить. Причиной «красного сдвига» является изменение кристаллического поля иона-активатора

Mn^{2+} за счет увеличения длин связей Mn-O. С ростом количества марганца в структуре виллемита меньший катионный полиэдр $[Zn(1)O_4]$ изменяется незначительно, больший полиэдр $[Zn(2)O_4]$ существенно увеличивается в размере [1].



а б

Рисунок 2. (а) отношение площадей пиков гауссиан S_2 – $Mn^{2+}/Zn(1)$ и S_1 – $Mn^{2+}/Zn(2)$; (б) концентрационная зависимость максимумов энергии гауссиан $Mn^{2+}/Zn(1)$ и $Mn^{2+}/Zn(2)$.

В настоящей работе установлено, что ионы марганца в твердом растворе $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ преимущественно замещают ионы цинка в большем полиэдре $Zn(2)O_4$; с ростом концентрации допанта «красный сдвиг» более заметен для пика люминесценции ионов марганца в позиции Zn(2), а содопирование ионами магния этот сдвиг уменьшает. Показано, что с ростом концентрации марганца чистота свечения уменьшается, а добавление магния несколько «тормозит» «красный сдвиг». Показано что больший вклад в люминесценцию дает марганец в позиции Zn(1), что обусловлено большим искажением полиэдров $[Zn(1)O_4]$.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890026-6).

1. Krasnenko T.I., Enyashin A.N., Zaitseva N.A. et.al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 820. P. 153129.
2. Wang Y., Townsend P.D. // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 398. P. 012003.
3. Wang Ch., Wang J., Jiang J. et.al. // J. Alloys Compd. 2020. V.814. P. 152340.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МЕДИ И КОБАЛЬТА

А.А. Илькина, А.Б. Даринцева, Т.Н. Останина
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Современные технологии промышленности потребляют все большее количество водорода и кислорода. В промышленности методы получения водорода подразделяют на химические и электрохимические. Химически водород получают при переработке природных углеводородов, к электрохимическому способу относят, прежде всего, электролиз водных растворов. Повысить производительность электролизеров можно за счет использования пористых электродов – они обладают большей удельной поверхностью при сохранении габаритных размеров.

Цель работы состояла в синтезе и исследовании свойств осадка кобальта и меди. Гальваностатическим методом получали пористые осадки из водных растворов электролитов следующих составов, моль/л: 1) 0,1 $CoCl_2$ и 2 NH_4Cl; 2) 0,03 $CoSO_4$, 0,07 $CuSO_4$, 1,5 H_2SO_4 и 1 HCl. В первом растворе получали осадок кобальта, а во втором – осадок меди с содержанием кобальта. Осадки получали при плотности тока 0,9 А/см^2 в двухэлектродной электрохимической ячейке, где рабочим электродом служила пластина из стали марки AISI 304, площадью рабочей поверхности 1 см^2, в качестве анодов использовали пластины ОРТА. Синтез пористых осадков проводили в течение 5, 10 и 15 минут. Перед электролизом поверхность рабочего электрода подвергали обезжириванию, травлению в слабом растворе соляной кислоты, промывке в дистиллированной воде и сушке. На программируемом источнике тока RIGOL DP711 задавали программу, по окончании опыта осадок промывали в дистиллированной воде и в ацетоне, затем сушили. Выход по току при получении пористых осадков определяли гравиметрическим методом, данные представлены в Таблице 1. Содержание кобальта в осадке определяли энергодисперсионным методом. Толщину осажденного слоя пористого осадка y_{CP} устанавливали, как среднее значение по результатам обработки изображения поперечного среза шлифа катода с осадком. Для расчета пористости проводили фотографирование внешнего вида образцов с помощью микроскопа ММУ-3 дооборудованного цифровым фотоаппаратом Sony α5000, через микрофотонасадку МНФ-11 (Рис. 1). Полученные изображения использовали для определения количества пор и их диаметра с использованием программы экранной линейки JRuler.

Рассчитывали объем осадка по формуле (1), затем рассчитывали массу осевшего металла по закону Фарадея (2), тогда плотность осадка составляет (3). Зная плотность осадка, определяли пористость осадка (4).

$$V_{ОС}=S_{ОС}\cdot y_{СР}\ (1);\ m_{ОС}=\frac{A}{z\cdot F}I\cdot t\cdot Вт\ (2);\ \rho_{ОС}=\frac{m_{ОС}}{V_{ОС}}\ (3);$$

$$\beta_{ОС}=\frac{V_{ПОР}}{V_{ОС}}=\frac{V_{ОС}-V}{V_{ОС}}=1-\frac{\rho_{ОС}}{\rho}\ (4),$$

где ρ – плотность осевшего металла.

Для установления объема и доли крупных пор проводили обработку изображений полученных рыхлых осадков для установления среднего диаметра пор $d_{КР.ПОР}$ и их количества $N_{КР.ПОР}$. Подсчет количества крупных пор проводили методом прямой линии, по изображению осадка проводили вертикальную и горизонтальную линию и устанавливали количество пор, которые пересекают эти линии.

Объем крупных пор рассчитывали по формуле (5), тогда доля крупных пор в осадке составляет (6)

$$V_{КР.ПОР}=\frac{\pi\cdot d^2_{КР.ПОР}}{4}y_{СР}\cdot N_{КР.ПОР}\cdot S_{ОС}\ (5);\ \beta_{КР.ПОР}=\frac{V_{КР.ПОР}}{V_{ОС}}\ (6).$$

Долю микропор определяли как (7):

$$\beta_{МИКРОПОР}=\beta_{ОС}-\beta_{КР.ПОР}\ .\ (7)$$

В Таблице 1 сведены данные по исследованию свойств полученных осадков.

Таблица 1. Свойства полученных осадков меди и кобальта

	Раствор 1			Раствор 2		
t, мин	5	10	15	5	10	15
Вт, %	17,93	33,91	37,23	30,32	19,31	16,66
y, мм	0,008	0,019	0,034	0,011	0,058	0,122
$\rho_{ос}$, г/см^3	3,702	2,956	1,314	1,300	0,588	0,661
$\beta_{ос}$, %	58,41	66,79	85,24	85,40	93,40	92,58
$\beta_{кр.пор}$, %	0,13	0,07	0,43	0,30	0,04	0,09
$\beta_{микропор}$, %	58,28	66,72	84,80	85,10	93,35	92,49

Выход по току металла при увеличении времени синтеза осадка увеличивается в первом растворе получения осадка кобальта, а в растворе для получения биметаллического осадка, наоборот, уменьшается. Толщина слоя осевшего металла в обоих растворах увеличивается, при

чем в первом растворе осадок имеет меньшую толщину при одном времени по сравнению с осадком, полученном из раствора 2.

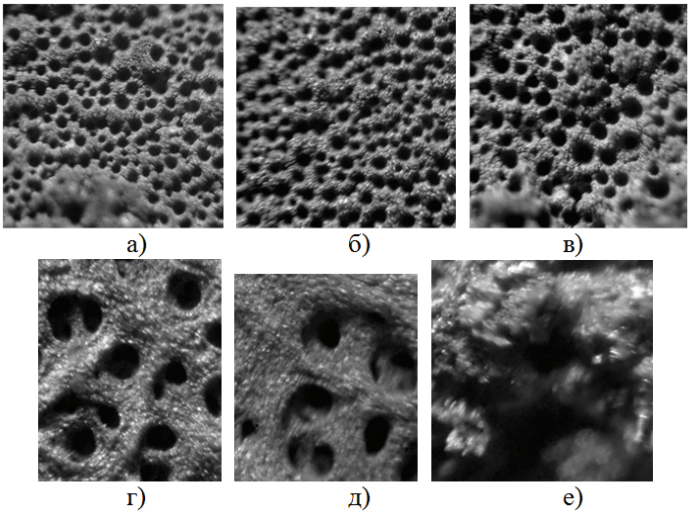


Рисунок 1. Внешний вид пористых осадков кобальта и меди, полученные из раствора 1 (а, б, в) и раствора 2 (г, д, е) при разном времени их синтеза в мин: 5 – а, г; 10 – б, д; 15 – в, е. Увеличение ×35.

При увеличении времени синтеза осадков микропористость их увеличивается, что подтверждается расчетами и анализом видеоизображений (Рис. 1). При анализе изображений осадков, полученных в растворе 2, при большем увеличении вся поверхность крупных пор образована системой микропор.

Дальнейшие исследования для отбора пористых осадков для электролиза водных растворов включали в себя получение поляризационных кривых восстановления водорода в растворе 1 моль/л NaOH, тестировании образцов при постоянной плотности тока, последующем снятии поляризационных кривых восстановления водорода. Каталитическую активность осадков оценивали по сохранению наклонов поляризационных кривых восстановления водорода до тестирования постоянным током и после. Наибольшую каталитическую активность продемонстрировали осадки кобальта, полученные в растворе 1 15 минут синтеза, и в растворе 2 10 и 15 минут синтеза.

КОНКУРЕНТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ В СУСПЕНЗИЯХ «СИЛИКАГЕЛЬ - ПОЧВА» В ПРИСУТСТВИИ ЦИАНОФЕРРАТА ЖЕЛЕЗА (БЕРЛИНСКАЯ ЛАЗУРЬ)

Иошин А.А., Поляков Е.В., Волков И.В.
ИХТТ УрО РАН Первомайская, 91, Екатеринбург, 6200108

Очистка почвенных растворов от различного рода загрязнителей (ионы тяжёлых металлов, радионуклиды, и т.д.) очень важная технологическая задача, особенно в условиях радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных земель и территорий. Нами предложен новый подход к очистке почвенных растворов от загрязнителей с помощью организации конкурентного сорбционного процесса в системе «почва – почвенный раствор - мембранный минореактор (МР)» [1]. Основой подхода является организация процесса самопроизвольного диффузионного массопереноса ионов загрязнителя через мембранную стенку внутрь МР с сорбентом или суспензий сорбента [2]. В докладе приводятся экспериментальные данные, иллюстрирующие закономерности статики и кинетики сорбционного выделения микроколичеств ионов Cs(I) из загрязнённой цезием суспензии силикагеля (SiO_2) с помощью мембранного минореактора МР, заполненного селективным цианоферратом железа (берлинская лазурь, БЛ) и помещённого в суспензию [3, 4]. Обсуждаются также результаты исследования равновесной конкурентной сорбции ионов Cs(I) между SiO_2 и порошком Государственного стандартного

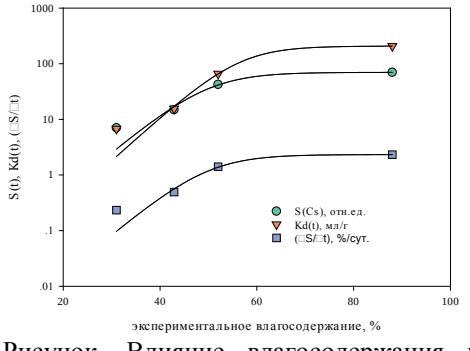


Рисунок. Влияние влагосодержания в системе SiO_2-ГСО-NH_4Ac-H_2O-МР||БЛ на показатели конкурентной сорбции CsCl в мембранный минореактор МР||БЛ. S - доля Cs(I), сорбированного МР||БЛ; $\Delta S/\Delta t$ - скорость сорбции Cs(I) в минореактор.

образца почвы (ГСО СДПС-1), помещёнными в раствор электролита, система (1): «SiO_2– NH_4Ac - CsCl – H_2O – ГСО». Показано, что равновесное распределение ионов Cs(I) в такой системе при изменении массового отношение (SiO_2 : ГСО) адекватно описывает модель Лэнгмюра с двумя конкурирующими сорбентами. Вычисленные из модели Лэнгмюра коэффициенты распределения ионов Cs(I), Kd (мл/г), для конкурирующих подсистем 1.1 - «SiO_2– NH_4Ac - CsCl – H_2O» и 1.2 - «NH_4Ac - CsCl – H_2O - ГСО», совпадают с данными, экспериментально полученными отдельно для каждой из подсистем. На основании этих результатов сделан вывод о качественном подобии порошков SiO_2 и ГСО как сорбентов микроколичеств ионов Cs(I). Этот вывод согласуется с данными по сорбции Cs(I) отдельными типами почвы [5].

В докладе приводятся результаты исследования сорбционного распределения ионов Cs(I) после введения в систему (1) мембранного минореактора MR, заполненного суспензией высокоселективного сорбента – БЛ, система (2) - «SiO_2(CsCl)– ГСО(CsCl) - NH_4Ac – (MP||БЛ)». Экспериментальное определение кинетики массопереноса ионов Cs(I) из отдельных материалов SiO_2, ГСО системы (2) в берлинскую лазурь БЛ показало, что скорость накопления ионов цезия зависит от времени контакта фаз, массы сорбента в MR, концентрации гуминовых кислот и влагосодержания при 23ºС (см. Рис.). Сделан вывод о возможности организации самопроизвольного выделения ионов Cs(I) в MP||БЛ в системе (2), время достижения заданного коэффициента очистки определяется коэффициентом скорости диффузионного переноса ионов через поры мембраны MP.

Работа выполнена по планам фундаментальных исследований института, тема НИР № АААА-А19-119031890028-0.

1. Polyakov E.V., Ioshin A.A., Volkov I.V. Competitive Adsorption as a Physicochemical Ground for Self-Sufficient Decontamination Areas from Radioactive Pollutants. In: Gupta, D., Voronina, A. (eds) Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas. 2019. Springer. Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73398-2_4

2. Поляков Е.В., Иошин А.А., Волков И.В. Способ очистки водных растворов от токсичных металлов и радионуклидов // Патент РФ № 2016114919 от 18.04.2016.

3. Ioshin A., Polyakov E., Volkov I., Denisov E. // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2021. V. 12. P. 512 – 520.

4. Хомяков А.П., Морданов С.В., Поляков Е.В. и др. // Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM 2021): V Международная научно-практическая конференция: материалы и доклады. Екатеринбург: ИП Шестакова Е.В. 2021. OR-34. http://hdl.handle.net/10995/110565

5. Cremers A., Elsen A., De Preter P. et al. // Nature. 1988. V. 335. P. 247–249.

CALPHAD-РАСЧЕТ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Ag–Pd–Sn

Е.Г. Кабанова, А.С. Павленко, М.А. Карева, Е.А. Пташкина, В.Н. Кузнецов
МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991

Сплавы палладия имеют широкое применение, они используются в качестве катализаторов различных процессов, для изготовления контактных материалов в микроэлектронике, для разделения газовых смесей и получения сверхчистого водорода, а также в стоматологии. Для оптимизации технологических и эксплуатационных характеристик сплавов палладия в них помимо других благородных металлов, в частности золота, вводят такие компоненты как серебро, и олово.

В настоящее время для построения диаграмм состояния многокомпонентных систем успешно используется метод термодинамического моделирования, известный также как CALPHAD-метод, который позволяет не только обобщать экспериментальные данные по фазовым равновесиям и свойствам фаз, но и по описаниям граничных двойных и тройных систем предсказывать равновесия в сложных многокомпонентных системах.

Целью настоящего исследования являлось термодинамическое моделирование системы Ag–Pd–Sn.

Параметры моделей фаз определяются с использованием экспериментальной информации по свойствам фаз и фазовым границам. Анализ литературы показал, что в системе Ag–Pd–Sn фазовые равновесия изучались при температуре 500 °C [1], кроме того, имеются измерения энтальпии образования расплава [2] и активности олова в расплаве [3].

В настоящей работе эти данные были дополнены результатами экспериментальных исследований фазовых равновесий в системе Ag–Pd–Sn при 800°C. Образцы для исследования готовили методом электродуговой плавки в атмосфере аргона. Для достижения равновесного состояния сплавы отжигались в вакуумированных ампулах в течении 1850 *ч*. Образцы исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss LEO EVO 50XPV), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (INCA Energy 450) и рентгенофазовым анализом (дифрактометр STOE STADI P). ДТА/ДСК исследования образцов проводились с помощью термоанализатора STA 449 F1 Jupiter.

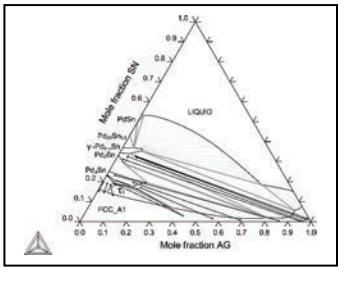
По результатам исследования было построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы Ag–Pd–Sn при температуре 800°C.

Растворимость индия в α-твердом растворе на основе ГЦК-компонентов (Pd и Ag) снижается с возрастанием в нем концентрации серебра. Растворимость серебра в соединениях Pd_3Sn и γ-$Pd_{2-x}Sn$ составляет соответственно ~17 и ~9 ат.%. Предел растворимости серебра в γ-$Pd_{2-x}Sn$ при 800 °C точно не установлен, поскольку в равновесии с этой фазой находится расплав. Растворимость серебра в соединении Pd_2Sn при 800 °C не превышает 3 ат.%.

Следует отметить, что области гомогенности фаз на основе соединений Pd_3Sn и Pd_2Sn наклонены к стороне Ag–Pd изотермического треугольника, т.е. растворение серебра в этих фазах сопровождается пропорциональным снижением в них олова.

При 20 ат.% Sn и содержании серебра от ~0,2 до ~6 ат. в системе Ag–Pd–Sn существует тройная фаза τ с кристаллической структурой типа Al_3Ti.

Расчет фазовых равновесий проводили с помощью программы Thermo-Calc®. Термодинамические описания двойных систем взяты из [4–6]. Эти описания с достаточной точностью воспроизводят как фазовые равновесия в указанных системах, так и результаты измерения термодинамических свойств существующих в них фаз. Для описания неупорядоченных фаз использовалась модель Ридлиха-Кистера-Муггиану с оценкой тройных взаимодействий. Интерметаллические упорядоченные фазы описывались подрешеточными моделями, при этом для учета растворимости третьих компонентов модели фаз двойных систем были модифицированы, добавлением дополнительного компонента в ту или иную подрешетку модели фазы, в зависимости от характера распространения области гомогенности данной фазы. Поскольку экспериментально было установлено, что в интерметаллидах Pd_5Sn_7, $PdSn_2$, $PdSn_3$, $PdSn_4$ и ζ растворимость третьего компонента не превышает 2 ат.%, моделирование их свойств в тройной системе Ag–Pd–Sn не проводилось.



Для описания тройной фазы τ была принята формальная одноподрешеточная модель (Ag_5, Pd_4Sn).

Параметры тройных взаимодействий моделей фаз подбирались под экспериментально установленные фазовые равновесия тройной системе Ag–Pd–Sn при 500 [1] и 800°C, установленные в настоящей работе. Кроме того, использовались данные по энтальпиям образования расплава [2]. Данные по активности олова в расплаве [3] при 1000 K в оптимизацию не включались, поскольку их использование приводило к ложному расслоению расплава. Однако эти данные использовались для сравнения результатов расчета и эксперимента.

Полученные в настоящем исследовании параметры моделей фаз хорошо воспроизводят как результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий системы Ag–Pd–Sn при 500 и 800°C, так и литературные данные по термодинамическим свойствам расплава. Хорошая сходимость результатов расчета с экспериментальными данными по активности олова в расплаве, не включенными в оптимизацию, является дополнительным подтверждением корректности выполненных расчетов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-00565).

1. Ptashkina E.A., Pavlenko A.S., Kabanova E.G. et al. // The International Conference on Solid Compounds of Transition Elements. Wroclav. 2021. P. 106.
2. Luef C., Paul A., Flandorfer H. et al. // J. Alloys Compd. 2005. V. 391. P. 67-76.
3. Laurie G.H., Pratt J.N. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1964. V. 60. P. 1391-1401.
4. Pavlenko A.S., Kabanova E.G., Kuznetsov V.N. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94, №13. P. 2691-2695.
5. Gierlotka W., Huang Y.C., Chen S.W. // Metal. Mater. Trans. A. 2008. V. 39. P. 3199-3209.
6. Cui S., Wang J., You Z. et al. // Intermetallics. 2020. V. 126. P. 106945.

СОЗДАНИЕ КОНКУРЕНТОСПОСОБНОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДОЗИМЕТРИИ НА ОСНОВЕ $LiMgPO_4$

М.О. Калинкин[1], В.Г. Зубков[1], Д.А. Акулов[1], Р.М. Абашев[1,2], Н.И. Медведева[1], А.И. Сюрдо[1,2], Д.Г. Келлерман[1]
[1]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990*
[2]*ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108*

$LiMgPO_4$ - фосфат со структурой оливина, рассматривается в настоящее время как один из самых перспективных материалов для люминесценой дозиметрии. При облучении литий-магниевого фосфата ионизирующим излучением возникают свободные электроны и дырки, мигрирующие по зоне проводимости и валентной зоне. В ходе миграции они могут захватываться ловушками. В роли ловушек в $LiMgPO_4$ выступают дефекты, в первую очередь заряженные и нейтральные кислородные вакансии, которые могут занимать одну из трех кристаллографически неэквивалентных позиций. Высвобождение носителей заряда при нагревании либо оптическом возбуждении и последующая их рекомбинация на центрах свечения порождает термолюминесценцию (ТСЛ) и оптически стимулированную люминесценцию (ОСЛ).

В работе рассмотрено влияние газовой атмосферы, в которой проводилась термическая обработка, и морфологии материала на оптические и термолюминесцентные свойства $LiMgPO_4$.

Ab initio расчетами определено положение энергетических уровней нейтральных и заряженных дефектов в запрещенной зоне. На основании расчетных и экспериментальных данных предложена схема термолюминесценции в чистом и допированном $LiMgPO_4$ с участием этих дефектов.

В работе определено влияние изовалентного замещения на термолюминесценцию в литий-магниевом фосфате на примере иона Na^+. Показано, что дефекты, участвующие в процессе термолюминесценции в чистом и допированном ионами натрия литий-магниевом фосфате, аналогичны, а усиление интенсивности ТСЛ достигается за счет увеличения их концентрации.

Проведено детальное изучение спектров рентгенолюминесценции (РЛ), фотолюминесценции (ФЛ) и термолюминесценции $LiMgPO_4$, допированного рядом редкоземельных элементов (Ce-Yb). Обнаружено, что люминесценция может осуществляться по двум сценариям: для

одной группы РЗЭ спектры РЛ, ФЛ и ТСЛ содержат набор линий, отражающих 4f-4f переходы соответствующего РЗЭ, а для другой группы этих линий нет, и наблюдается многократно усиленный двугорбый спектр, характерный для чистой матрицы. Высказано предположение о том, что в последнем случае происходит передача энергии от РЗЭ молекулярным комплексам, включающим в себя дефекты. Предложена схема, объясняющая наличие двух механизмов термолюминесценции в допированном РЗЭ $LiMgPO_4$ (Рис. 1). Следует отметить, что оба механизма позволяют получить конкурентоспособный дозиметрический материал.

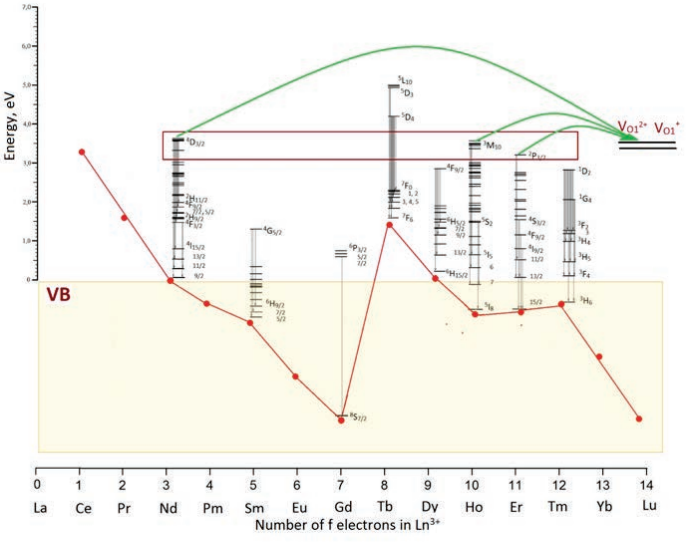


Рисунок 1. Схема переноса энергии в $LiMgPO_4$:RE.

Показано, что совместное введение натрия и редкоземельного элемента в $LiMgPO_4$ приводит к увеличению растворимости РЗЭ в фосфатной матрице. Наилучшие дозиметрические свойства как в режиме термической, так и оптической стимуляции получены для состава $Li_{0.94}Na_{0.06}MgPO_4:Er_{0.4\%}$. Они сопоставимы с характеристиками серийно выпускаемого дозиметрического материала α-Al_2O_3 (TLD-500).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-13-00121).

НЕКОТОРЫЕ ПОДХОДЫ ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В $LiMgPO_4$

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

[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

[2]ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

$LiMgPO_4$ считается перспективной оптической матрицей, предназначенной для создания устройств люминесцентной дозиметрии.

В данной работе рассматриваются методы синтеза или дополнительной обработки $LiMgPO_4$, позволяющие усилить термолюминесценцию (ТСЛ) фосфата. К ним относятся плавка с последующей закалкой (Рис. 1a), микроволновый (Рис. 1b) и гидротермальный (Рис. 1c).

Проведен цикл работ по использованию флюсовых добавок для улучшения интенсивности термолюминесценции в $LiMgPO_4$. В частности, впервые показано, что дополнительное введение тетрабората натрия $Na_2B_4O_7$ приводит к заметному увеличению термолюминесценции в $LiMgPO_4$ (Рис. 1d). Показано, что тетраборат натрия не участвует в процессе термолюминесценции в $LiMgPO_4$ (Рис. 1e), а его роль заключается в улучшении межзеренных контактов.

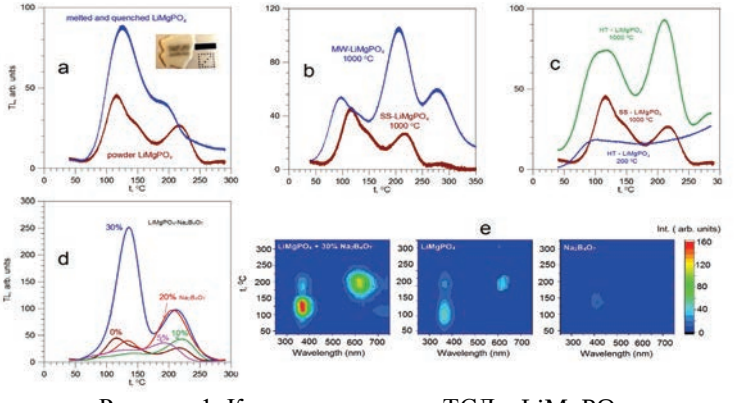


Рисунок 1. Кривые и спектры ТСЛ в $LiMgPO_4$, полученного различными методами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-13-00121).

НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ СИСТЕМЫ Au-Pd

М.А. Карева, Г.П. Жмурко, Е.Г. Кабанова, В.Н. Кузнецов
Химический ф-т МГУ имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы 1, стр. 3, Москва, 119991

Сплавы, содержащие золото и палладий, находят применение в различных областях, в частности, в ювелирной промышленности, в катализе и ряде других. Многие из таких сплавов содержат три и более компонентов. Для исследования многокомпонентных систем в настоящее время широко применяется термодинамическое моделирование, или CALPHAD-метод, основанный на дополнении экстраполированного описания ограничивающих подсистем относительно небольшим объемом дополнительного эксперимента. Такой подход предъявляет высокие требования к полноте и качеству описания граничных систем, в том числе двойных.

В системе Au–Pd [1] образуются непрерывные ряды твердых и жидких растворов. Область плавления исследована методом обычного (не дифференциального) термического анализа в 1906 [2] и 1946 [3] г.г., причем температура солидус в обеих работах дана пунктиром. Близкие значения были получены при расчете, выполненном по результатам экспериментальных измерений термодинамических свойств твердых растворов и расплава [4, 5].

Согласно [1], при пониженных температурах на составах Au_3Pd, AuPd и $AuPd_3$ образуются упорядоченные фазы. Однако Au_3Pd и $AuPd_3$ в действительности наблюдались лишь в тонких пленках, а существование AuPd предполагается теоретически и экспериментального подтверждения не имеет. Результаты неэмпирического расчета [6], где использовались кластерное разложение по большому набору структур и SQS, указывает на сложные структуры и низкие температуры упорядочения (не выше 200–400°C). Надёжность этих результатов подтверждается хорошим согласием рассчитанной энтальпии образования твердого раствора с калориметрическими данными. Поэтому в настоящей работе упорядоченные фазы не рассматривались. Следует отметить, что в недавней работе [7] при рентгенографическом исследовании сплава состава Au_3Pd не было обнаружено признаков существования упорядоченной фазы.

Термодинамические свойства исследованы как для ГЦК-фазы [5, 8–10], так и для расплава [4].

В литературе имеется попытка CALPHAD-расчета системы [11], в которой, однако, не учтены термодинамические данные для расплава [4]. Авторами настоящей работы была предпринята попытка более полного расчета [12]. Однако в этой работе, как и в [11], использованы температуры солидуса по [2], надежность которых не вполне ясна.

В настоящей работе методом ДСК с использованием термоанализатора STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Germany) выполнено новое определение температур ликвидус и солидус, а также теплоты плавления сплавов системы Au–Pd с 20, 40 и 60 ат.% Pd. Сплавы приготовлены из металлов чистотой 99,95%. Результаты приведены в таблице:

Состав сплава, ат. % Pd	Солидус, °C	Ликвидус, °C	Теплота плавления, Дж/моль
20	1239	1293	16460
40	1379	1409	11140
60	1467	1476	13780

С использованием вновь полученных данных выполнен новый расчет, обобщающий имеющиеся данные по фазовым границам и термодинамическим свойствам системы. Для солидуса за счет подбора весов данных сделан акцент на новых результатах измерений. Для расплава тестированы две модели: субрегулярная, аналогичная модели твердого раствора, и трехпараметрическое разложение Редлиха-Кистера.

Новый расчет показывает хорошую сходимость со всеми имеющимися данными. Результаты расчетов в рамках обеих моделей воспроизводят необычное поведение термодинамических свойств расплава – смену знака избыточной энергии Гиббса в области составов вблизи Pd, найденную [4]. Такая смена знака в свойствах ГЦК-твердого раствора отсутствует.

Выполнены предварительные оценки неопределенностей получаемых при расчете моделей параметров по имеющимся данным с помощью двух подходов: предлагаемой [13] численной оценки гессиана (матрицы вторых производных суммарной предложенной невязки по подбираемым параметрам моделей фаз), а также с помощью метода MCMC (Markov Monte-Carlo), программа ESPEI [14].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-00565).

1. Massalsky T.B. (ed.), Binary Alloy Phase Diagrams–Second ed., ASM International, Materials Park, Ohio, USA. 1990.

2. Ruer R.// Z. Anorg. Chem. 1906. Bd. 51. S. 391-396.

3. Немилов В.А., Рудницкий А.А., Видусова Т.А. // Изв. сект. платины. 1946. Вып. 20. С. 225–239.

4. Tomishka J., Kopecky K., Neckel A. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1990. Bd. 94. S. 47–52.

5. Tomishka J. // Z. Metallkde. 1990. Bd. 81.12. S. 912–918.

6. Sluiter M.H.F., Colinet C., Pasturel A. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 174204.

7. Зия А.Б., Азиз А., Хан С.Б., Ахмад Н. // Физика металлов и металловедение. 2019. Т. 120. № 9. С. 920–924.

8. Darby J.B., Jr. // Acta Metall. 1966. V. 14. P. 265–270.

9. Hayes F.H., Kubaschewsky O. // Metal Sci. J. 1971. V. 5. P. 37–40.

10. Hoehn R., Herzig C. // Z. Metallkde. Bd. 77. Hf. 5. S. 291–297.

11. Spencer P., 1998, неопубликованный расчет. Цит. по: Landolt-Boernstein, New Series IV/19B. S. 283–286

12. Карева М.А. Автореф. дис. … канд. хим. наук. М., 2016. 24 с. http://www.chem.msu.ru/rus/theses/2016/2016-06-22-kareva/abstract.pdf

13. Бард Й. Нелинейное оценивание параметров. М.: «Статистика». 1979. 249 с.

14. Bocklund B., Otis R., Egorov A. et al. // MRS Commun. 2019. P. 1–10.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ «МАХ-ФАЗА–ZrO_2»

С.А. Кириллова[1, 2], В.Л. Уголков[1], И.Е. Арлашкин[1],
С.Н. Перевислов[1], В.И. Альмяшев[1,2,3], В.Л. Столярова[1]
[1]ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия
[2]СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5ф,
Санкт-Петербург, 197022, Россия
[3]ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Копорское шоссе, 72,
г. Сосновый Бор, Ленинградская область, 188540, Россия

Безопасность атомной энергетики напрямую зависит от выбора реакторных материалов. Критически важными являются материалы активной зоны. Например, традиционный материал оболочки твэлов – цирконий, оказывается опасным при запроектных авариях [1]. Одним из вариантов более безопасного материала оболочки являются МАХ-фазы – семейство тройных слоистых соединений, отвечающих формуле $M_{n+1}AX_n$ (n = 1, 2, 3…), где M – переходный *d*-металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); A – *p*-элемент (Si, Ge, Al, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, Tl, Pb); X – углерод или азот. Эти материалы проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики [2–6].

Перспективность их использования невозможно оценить без всестороннего исследования их устойчивости, 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 аспектов таких исследований является изучение продуктов окисления МАХ-фаз, в частности оксидов циркония, кремния и титана. Материалы на их основе, представляя те или иные сочетания фаз и особенностей их размерных параметров и взаимного расположения, могут как способствовать разрушению оболочек на основе МАХ-фаз, так и служить хорошим протектором от дальнейшей их коррозии. Для оценки границ устойчивости и предсказания свойств этих материалов необходимо знание фазовых равновесий в системе ZrO_2–SiO_2–TiO_2, а также знание особенностей формирования структур, обладающих необходимыми для создания протекторного слоя физико-химическими и механическими свойствами.

Для решения задачи создания, исследования физико-химических свойств и устойчивости этих материалов, необходим анализ имеющейся

информации о фазовых равновесиях. В обзоре [7] проведен такой анализ для системы ZrO_2–SiO_2–TiO_2. Также в нем приведена информация о материалах на основе системы ZrO_2–SiO_2–TiO_2 и их связь с данными о фазовых равновесиях. Продемонстрирована неполнота и противоречивость имеющихся данных и возникающие, в связи с этим проблемы в интерпретации результатов исследований.

Если рассматривать в качестве первых шагов использования протекторный слой из MAX-фазы на традиционных циркониевых оболочках, то необходимо подробное физико-химическое исследование такой защищенной оболочки, особенно в условиях окисления. Имеющиеся литературные данные свидетельствуют об отсутствии подобных исследований, что позволяет выбрать таковые в качестве цели настоящей работы.

В ходе работы были получены композиционные материалы на основе систем Ti–Si–C, Ti–Al–C и Zr–Al–C в соответствии со стехиометрией выбранных MAX-фаз Ti_2SiC (Ti_2AlC, Zr_2AlC) и Ti_3SiC_2 (Ti_3AlC_2, Zr_3AlC_2). Образцы представляют собой преимущественно смесь простых карбидных фаз и MAX-фаз. Полученные композиционные материалы на основе систем Ti–Si–C, Ti–Al–C и Zr–Al–C измельчали, затем смешивали с порошком диоксида циркония в соотношении «MAX-фаза : ZrO_2» 90 : 10, 50 : 50 и 20 : 80 мол. %.

В системе Ti–Si–C была получена MAX-фаза Ti_3SiC_2. MAX-фазу Ti_2SiC зафиксировать не удалось. Для фазы Ti_2SiC характерно разложение на Ti_3SiC_2 и TiSi. При проведении исследования теплоемкости образца произошло взаимодействие дисилицида титана с тиглем, однако получена температурная зависимость теплоемкости материала до 1000°C. Исследования в условиях проведения дифференциально-сканирующей калориметрии на воздухе привели к разложению сложного карбида и окислению продуктов разложения до простых оксидов. Предполагаемый механизм реакции подтверждается и результатами рентгенофазового анализа продуктов термообработки карбид/оксидных смесей в инертной атмосфере до 1700–1800°C, где зафиксированы простые карбиды и диоксид циркония. При термообработке этих смесей на воздухе в условиях проведения дифференциально-сканирующей калориметрии карбидные фазы отсутствуют, но происходит образование сложных оксидов. Вторичная термообработка смесей в условиях проведения дифференциально-термического анализа приводит к образованию кислород-дефицитных и оксикарбидных фаз. При термообработке образцов MAX-фазы–ZrO_2 при температуре 1800°C MAX-фаза состава Ti_3SiC_2 разрушается.

В системе Ti–Al–C получены образцы, содержащие Ti_3AlC_2 или смесь MAX-фаз – Ti_2AlC и Ti_3AlC_2. По-видимому, образование Ti_3AlC_2 идет более эффективно. При термообработке образцов «MAX-фаза–ZrO_2» при температуре 1800°C MAX-фазы Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 также разрушаются.

В системе Zr–Al–C в зависимости от условий синтеза либо не удалось зафиксировать наличие MAX-фаз Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 либо содержание Zr_3AlC_2 было невелико по сравнению с простыми карбидами.

На основании проведенных исследований можно заключить, что MAX-фазы, содержащие титан, имеют многостадийный механизм окисления с образованием простых карбидных, оксикарбидных и кислород-дефицитных оксидных фаз. Данная особенность не позволяет рекомендовать их в качестве перспективного протектора. В то же время продукты разложения композиции «MAX-фазы на основе Zr_2AlC и Zr_3AlC_2 – ZrO_2» показали наилучшую стабильность при высоких температурах. Таким образом, из всех исследованных MAX-фаз наиболее перспективными в качестве протекторного слоя циркониевой оболочки твэлов представляются именно эти фазы. Их компоненты, а также продукты их разложения, обладают хорошими нейтронно-физическими характеристиками, они являются известными протекторами коррозионных процессов. Можно рекомендовать эти фазы для дальнейшего детального исследования, в том числе и их высокотемпературного взаимодействия с материалами активной зоны и продуктами их деградации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-21-00056 Росатом).

1. РАСПЛАВ. Удержание расплавленных материалов активной зоны водоохлаждаемых реакторов: международные проекты RASPLAV и MASCA (1994–2006). Под ред. В.Г. Асмолова, А.Ю. Румянцева, В.Ф. Стрижова. М., АО «Концерн Росэнергоатом», 2018. 576 с.

2. Gonzalez-Julian J. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. P. 659–690.

3. Zhang Z., Duan X., Jia D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 3851–3878.

4. Medvedeva N.I., Enyashin A.N., Ivanovskii A.L. // J. Struct. Chem. 2011. V. 52. P. 785–802.

5. Arkundato A., Hasan M., Pramutadi A. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1493. P. 012026.

6. Whittle K.R., Blackford M.G., Aughterson R.D. et al. // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 4362–4368.

7. Kirillova S.A., Almjashev V.I., Stolyarova V.L. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. P. 711–727.

СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiO_2–Al_2O_3–SiO_2

С.А. Кириллова[1,2], Е.Б. Шуваева[3], В.И. Альмяшев[2,3], В.Л. Столярова[2]
[1]СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5ф, Санкт-Петербург, 197022, Россия
[2]ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия
[3]ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Копорское шоссе, 72, г. Сосновый Бор, Ленинградская область, 188540, Россия

Одним из способов достижения высоких температур (3000 К и более) является индукционный нагрев. Применение высокочастотных генераторов позволяет работать не только с металлами, но и с другими классами материалов, имеющих низкую электропроводность, в частности, с силикатными системами [1–3]. Использование метода индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ), как одного из видов индукционного нагрева, позволяет реализовать широкий спектр решений по нагреву, плавлению и охлаждению расплавов различной природы с заданной скоростью, в инертной, восстановительной и окислительной атмосфере. При этом достигаемая температура ограничена только возможностями либо используемого тигельного материала, либо, если процедура проводится непосредственно в условиях холодного тигля, не превышением критического теплового потока в секцию водоохлаждаемого тигля при отводе тепла от расплава.

Отдельным классом установок позволяющих достигать высоких температур, получать компактные образцы материала, в количестве, достаточном для дальнейшего физико-химического анализа, а также визуально фиксировать изменения в пробах образца при нагревании до высоких температур являются установки визуального политермического анализа (ВПА) [4]. ВПА также возможно реализовать на любых установках, в которых можно получить визуальный доступ к образцу (части образца) и обеспечить синхронное измерение его температуры.

Целью данной работы являлось получение стеклокерамических образцов на основе системы TiO_2–Al_2O_3–SiO_2 (серия TAS) и образцов, где вместо диоксида титана добавлены оксиды магния, кальция, бария и цинка (AS-Mg, AS-Ca, AS-Ba, AS-Zn).

Образцы были получены на установке «Расплав-3» комплекса экспериментальных установок «Расплав» на основе технологии ИПХТ

[5] и проведено их дальнейшее исследование методом ВПА на высокотемпературном микроскопе.

Эксперименты на установке «Расплав-3». В рамках данной работы использован косвенный индукционный нагрев молибденовым нагревателем молибденового тигля, заполненного шихтовым материалом, в инертной среде (высокочистый аргон) и закалка тигля с полученным расплавом в воду.

ВПА на высокотемпературном микроскопе. Для серии TAS выполнен ВПА образцов 10–15, а также образцов AS-Mg, AS-Ca, AS-Ba, AS-Zn. Высокотемпературный микроскоп конструкции Н.А. Торопова, разработанный в ИХС АН СССР в 60-х годах XX века, позволяет проводить ВПА оксидных систем вплоть до температуры 2300 °С [4]. Порошкообразный оксидный образец размещается на конце петлеобразного держателя-нагревателя. Калибровка высокотемпературного микроскопа осуществляется по эталонным образцам – оксидам с известной температурой плавления. Скорость на рабочем участке оптимизируется с точки зрения вязкости исследуемых расплавов (обычно используется скорость 5 °С/с).

Процесс плавления образца фиксируется с помощью цифровой видеокамеры с последующим покадровым анализом съемки. За температуру солидуса принимается температура начала спекания порошка при нагревании, что свидетельствует о появлении в системе жидкой фазы (жидкофазное спекание). За температуру ликвидуса принимается температура полного растекания образца по поверхности держателя с появлением прозрачных капель. Кроме сведений о характеристических температурах данный метод потенциально позволяет также получить информацию о поверхностном натяжении в исследуемых тугоплавких оксидных системах.

Небольшие массы используемых навесок (менее 1 мг), а также небольшая масса и хорошая теплопроводность держателя-нагревателя позволяет производить быструю закалку образцов путем отключения мощности. После закалки можно проводить рентгенофазовое и микроструктурное исследование образца, а также анализ элементного состава всего образца и составляющих его фаз.

Погрешность измерения температуры для ВПА в высокотемпературном микроскопе, как было показано в ряде работ [4,5], обычно не превышает ±30 °С. Систематическая погрешность метода связана с возможным завышением измеряемых значений температуры по причине нестатичности метода, и с возможным занижением температуры из-за сложности визуальной фиксации начала

плавления образца (недостаточное для визуального наблюдения процесса спекания количество жидкой фазы) и его полного расплавления (потенциально возможное присутствие некоторого количества твердой фазы при полном растекании образца по держателю и визуально фиксируемой прозрачности капли).

В данной работе использовали иридиевую проволоку диаметром 0.25 мм, измерения проводились в окислительной атмосфере – на воздухе.

Продемонстрирована возможность достижения высоких температур при работе с силикатными системами косвенным индукционным нагревом молибденовым нагревателем молибденового тигля на установке «Расплав-3», что позволяет говорить о том, что данный метод может быть использован для получения стеклокерамических материалов при минимуме взаимодействия с материалом тигля. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа осуществлена характеризация полученных на установке «Расплав-3» стеклокерамических материалов на основе системы TiO_2–Al_2O_3–SiO_2 и материалов, где вместо диоксида титана добавлены оксиды магния, кальция, бария и цинка. Методом высокотемпературной микроскопии определены температуры солидуса и ликвидуса синтезированных композиций, позволяющие уточнить и расширить диапазон имеющихся данных о фазовых равновесиях в системе TiO_2–Al_2O_3–SiO_2, поведении материалов на основе системы *Me*O–Al_2O_3–SiO_2 (*Me* = Mg, Ca, Ba, Zn).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-53-05013 Арм_а).

1. Петров Ю.Б., Ратников Д.Г. Холодные тигли. М.: Металлургия. 1972. 112 с.
2. Петров Ю.Б. Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат. 1983. 104 с.
3. Лопух Д.Б., Бешта С.В., Мартынов А.П., Вавилов А.В., Скриган И.Н. Индукционная плавка кориума и варка стекла в холодном тигле. Свойства и моделирование. СПб.: СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2021. 201 с.
4. Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф. // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48.
5. Альмяшев В.И., Хабенский В.Б., Грановский В.С. и др. // Атомная энергия. 2022. Т. 132, № 2. С. 110–116.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Al_xPb_{1-x}S$ И $Ga_xPb_{1-x}S$ ГИДРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

А.С. Клевакина[1], Т.Д. Овсюкова[1], А.В. Поздин[1], Л.Н. Маскаева[1,2], Н.С. Кожевникова[1,3]

[1]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002

[2]Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062

[3]Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

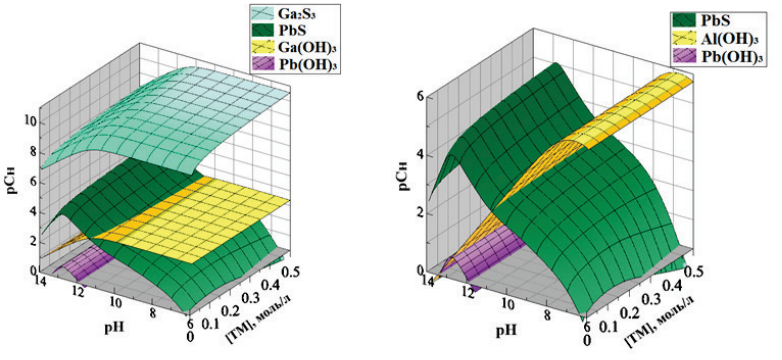
Большинство исследовательских групп проявляют большой интерес к изучению легирования тонких пленок элементами группы IIIA (Al, Ga, In) [1]. Одним из наиболее востребованных и доступных для легирования полупроводниковых соединений является сульфид свинца PbS - представитель группы $A^{IV}B^{VI}$, который нашел применение в качестве материала для ИК-детекторов, оптических переключателей, фоторезисторов, лазеров, эффективных устройств преобразования солнечного излучения, химических сенсоров, датчиков температуры. Как показывает анализ литературы, пленки сульфида свинца, легированного алюминием или галлием, полученные гидрохимическим осаждением, могут быть интересным объектом для исследования. Так, в работе [2] рассмотрено влияние Al на структурные, морфологические и электрические свойства пленок PbS, а в [3] обсуждаются структурные и электронные свойства сульфида свинца, легированного Ga, гидрохимическое осаждение которых проводилось при pH = 12.5 и 11.0 соответственно. Однако анализ литературы позволяет заключить, что исследователи не уделяют должного внимания изучению возможности формирования тройных соединений $Al_xPb_{1-x}S$ и $Ga_xPb_{1-x}S$ с позиций термодинамики. Поэтому настоящая работа посвящена термодинамической оценке возможности образования твердой фазы, содержащей одновременно сульфиды PbS и Ga_2S_3 или PbS и Al_2S_3 в реакционных системах «$PbAc_2$ – $GaCl_3$ – Na_3Cit – NH_4OH– N_2H_4CS» и «$PbAc_2$ – $AlCl_3$ – Na_3Cit – NH_4OH– N_2H_4CS».

Реакцию совместного химического осаждения сульфидов свинца PbS и галлия Ga_2S_3 (либо алюминия Al_2S_3) в щелочной среде, содержащей лиганды L_1 для ионов галлия Ga^{3+} (алюминия Al^{3+}), а для

ионов свинца Pb^{2+} − L_2, на примере $Ga_xPb_{1-x}S$ можно записать в виде следующей химической реакции:

$$xGaL_1^{3+}+(1-x)PbL_2^{2+}+N_2H_4CS+4OH^- =$$
$$= Ga_xPb_{1-x}S\downarrow+xL_1+(1-x)L_2+CN_2^{2-}+4H_2O.$$

Для определения концентрационной области совместного формирования сульфидов свинца и галлия (алюминия) был проведен расчет граничных условий образования в системах «$PbAc_2$ – $GaCl_3$ – Na_3Cit – NH_4OH– N_2H_4CS» и «$PbAc_2$ – $AlCl_3$ – Na_3Cit – NH_4OH– N_2H_4CS» (Рис.) по предложенной в [4] методике.



а *б*

Рисунок 1. Граничные условия образования труднорастворимых фаз PbS, Ga_2S_3, $Pb(OH)_2$, $Ga(OH)_3$ в системе $PbAc_2$ – $GaCl_3$ – Na_3Cit – NH_4OH– N_2H_4CS (*а*) и PbS, $Pb(OH)_2$, $Al(OH)_3$ в системе $PbAc_2$ – $AlCl_3$ – Na_3Cit – NH_4OH– N_2H_4CS (*б*) при изменении концентрации тиомочевины. Расчет выполнен при: [Na_3Cit] = 0.3 моль/л, [NH_4OH] = 4 моль/л, T = 298 K

Концентрационные области, заключенные между поверхностями, отвечающими за образование Ga_2S_3 и PbS при pH = 6-14 (Рис. 1а), соответствуют прогнозируемому образованию одной твердой фазы сульфида галлия. На линии пересечения этих поверхностей возможно образование твердого раствора $Ga_xPb_{1-x}S$ в интервале pH от 10 до 14, а ниже концентрационной плоскости, соответствующей твердой фазе $Ga(OH)_3$, в состав пленки возможно вхождение примеси гидроксида

галлия. При концентрациях соли свинца > 0.1 моль/л пленка может включать в себя еще и $Pb(OH)_2$. Что касается совместного образования сульфидов PbS и Al_2S_3 (Рис. 1б), то стоит отметить, что наблюдается формирование только твердой фазы PbS при pH = 10-14, который может содержать примесные фазы $Al(OH)_3$ и $Pb(OH)_2$. Проведенные расчеты граничных условий показали, что образование твердого раствора в системе PbS − Al_2S_3 при стандартных условиях (101325 Па и 298 K) термодинамически невозможно.

1. Cheng R. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. V. 12. P. 14203-14212.
2. Cheemadan S., Keerthana K., Kumar M.C. // J. Environ. Nanotech. 2014. V. 2. P. 28-33.
3. Teshome K. et al. // Optik. 2022. V. 259. P. 168964.
4. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург. УрО РАН. 2006. 218 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

А.В. Климова[1,2], З.А. Михайловская[1,2], Е.С. Буянова[1]
[1]*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 630090*
[2]*ИГГ УрО РАН, ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016*

Получение новых функциональных материалов с заданными характеристиками является одной из основных задач современного материаловедения. Шеелитоподобные материалы на основе $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$, обладающие высокой структурной стабильностью и широким разнообразием функциональных характеристик, представляют интерес для науки и техники в качестве катализаторов и фотокатализаторов, материалов для твердооксидных топливных элементов, фотолюминесцентных материалов и пигментов [1, 2]. Свойства таких соединений можно контролировать в результате изменения химического состава допированием [3, 4], что позволяет получить материалы с разнообразными функциональными характеристиками.

В настоящей работе были исследованы висмут и ванадий-замещенные молибдаты кальция и стронция, обладающие структурой шеелита. В рамках исследования по стандартной керамической технологии получены серии твердых растворов с общей формулой $(Ca/Sr)_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$, где Φ-вакансия. Стехиометрические количества прекурсоров перетирали в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученные смеси подвергали многоступенчатому отжигу в диапазоне температур 773–973 K в течение 10 часов с промежуточными перетираниями при добавлении этилового спирта в качестве гомогенизатора. Общее время прокаливания составило около 30 ч.

Полученные соединения были аттестованы методом порошковой рентгеновской дифракции для определения фазового состава и установления области гомогенности твердых растворов.

Выявлено, что образование твердых растворов на основе $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4/a$) возможно при низкой концентрации висмута x. При увеличении значения x на дифрактограмме в области малых углов были обнаружены дополнительные рефлексы, относящиеся к сверхструктурному упорядочению, связанному с селективным заселением атомами висмута одной из A-позиций в ячейке.

В соответствии с результатами РФА был проведен расчет параметров элементарной ячейки в тетрагональной сингонии. Для твердых растворов на основе $SrMoO_4$ наблюдается сжатие элементарной ячейки, тогда как для составов на основе $CaMoO_4$ наблюдается расширение элементарной ячейки, т. е. изменение параметров элементарной ячейки однофазных образцов соответствует размерам замещающих ионов.

Для однофазных образцов состава $(Ca/Sr)_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$ были получены спектры диффузного рассеяния. Полоса поглощения находится в области 400 нм, что соответствует ближнему УФ-диапазону.

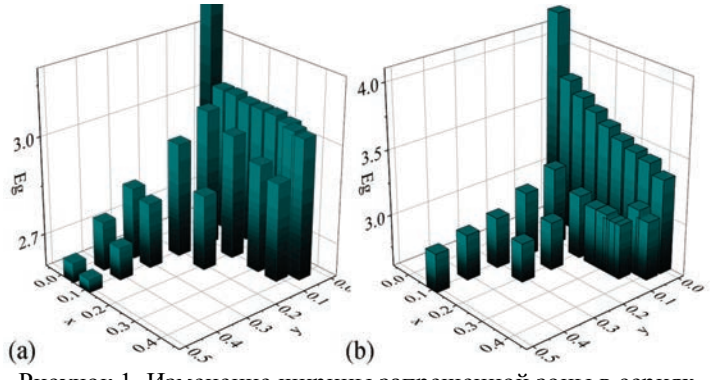


Рисунок 1. Изменение ширины запрещенной зоны в сериях $Ca_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$ (а) и $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$ (б)

На основании полученных спектров диффузного рассеяния, с использованием теории Кубелки-Мунка и соотношения Тауца, был проведен расчет значений ширины запрещенной зоны. В ходе исследования было обнаружено, что с повышением концентрации висмута и ванадия в полученных твердых растворах наблюдается уменьшение величины E_g.

Исследование электропроводности молибдатов кальция и стронция, замещённых висмутом и ванадием, было проведено в интервале температур 673–923 K в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. По полученным данным построены Аррениусовские зависимости электропроводности от обратной температуры. Исследование электропроводящих свойств показало, что с ростом концентрации допанта наблюдается увеличение электропроводности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант №20–73–10048.

1. Saraf R., Shivakumara C., Dhananjaya N. et al. // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 287–298.
2. Sahmi A., Omeiri S., Bensadok K. et al. // Mater. Sci. Semicond. Process. 2019. V. 91. P. 108–114.
3. Zhu Y. // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. P. 23–39.
4. H. Yu. // J. Lumin. 2020. V. 225. P. 117371.

РАСЧЕТНАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИЙ КАТИОННЫХ И АНИОННЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В α- И β- ФОРМАХ $Ca_3(PO_4)_2$

А.В. Кнотько, Ш.А. Мусоев, Р. Мардонова, Н.Н. Еремин
МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 73, ФНМ МГУ, Москва, 119991

Средний фосфат кальция (трикальцийфосфат (ТКФ), $Ca_3(PO_4)_2$) широко используется для регенерации поврежденной костной ткани, поскольку в форме спеченного керамического материала он проявляет остеокондуктивные, а в некоторых случаях и остеоиндуктивные свойства. Высвобождение в процессе биорезорбции ионов кальция и фосфора регулирует активацию остеобластов и остеокластов, способствуя регенерации костей. Другая важная область применения ТКФ для регенеративной медицины – это использование его как высокоосновного компонента смеси для формирования цементов на основе брушита $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$, применяемых для залечивания костных дефектов сложной формы. Одим из подходов к контролю микроструктуры и скорость биорезорбции получаемых материалов может быть замещение кальция и фосфата в ТКФ, который может существовать в нескольких кристаллических формах, из которых практический интерес представляют термодинамически стабильная ниже 1150ºС β-форма с гексагональной структурой витлокита и стабильная метастабильная при комнатной температуре высокотемпературная α-форма с моноклинной структурой, производной от структуры глазерита. Целью данной работы было проведение полуэмпирических расчетных оценок энергий гетеровалентного замещения в ТКФ ионов Ca^{2+} на Na^{+} и K^{+}, а также ионов PO_4^{3-} на SO_4^{2-} и SiO_4^{4-}.

В работе были рассмотрены два подхода к расчету энергии ионной связи в фосфате кальция. В первом подходе, разработанном для фосфатов РЗЭ авторами [1], в дополнение к кулоновскому взаимодействию, обеспечивающему межатомное притяжение, для описания сил отталкивания на малых расстояниях был использован потенциал Морзе

$$V(r) = D_M \cdot \left[\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))\right],$$

а оценка зарядов атомов проводилась по зависимости ионности связи от разности электроотрицательностей атомов, что дало значения +1,06667 для Ca, +0,53333 для Na и K, +1,2 для P и -0,7 для O. Второй подход предполагал для связи катионов металлов с кислородом ионную связь с зарядами на Ca +2, на O - -0.75, на P – 0 (заряд группировки PO_4 в этом случае составит -3), Борн-Майеровским потенциалом отталкивания $A{\cdot}\exp$

(r/ρ) и Ван-дер-Ваальсовым притяжением ($-C/r^6$) между атомами кислорода (потенциал Букингема). Связь P-O в этом случае описывается потенциалом Морзе (ковалентная связь) с D=530 кДж/моль (из справочника, разрыв P=O в $POCl_3$) с нормировкой на по соотношению длин P-O (1,45 Å для $POCl_3$ и 1,52 Å для фосфат-иона), α - из частоты колебаний P-O (валентные симметричные, 1100 $см^{-1}$), r_0 – 1.5 Å (характерные для фосфат-ионов). Уточнение параметров потенциала во всех случаях проводилось по структурным данным из базы ICSD (Ca-O, P-O и O-O по β-$Ca_3(PO_4)_2$. Na-O по $CaNaPO_4$, K-O по $K_3Ce(PO_4)_2$, S-O по $CaSO_4$ и Si-O по Ca_2SiO_4 (оливиновая модификация)) и нулевым частотам первых трех колебательных мод (акустических) в центре зоны Бриллюэна с контролем корректности межатомных расстояний и упругих характеристик, рассчитанных для энергетического минимума при использовании полученных описанным выше образом параметров потенциала. Расчет проводился с использованием программы GULP [2].

Как показали проведенные расчеты энергетической оптимизации структур α- и β-форм ТКФ, первый поход дает существенно лучшее описание структуры, но дает значения максимальной частоты оптических колебаний в центре зоны Бриллюэна намного ниже экспериментально наблюдаемых, тогда как второй подход при лучшем описании колебательного спектра существенно хуже описывает координаты атомов. Поскольку при расчете энергии дефектов производится оптимизация положений атомов на некотором расстоянии до дефекта, для дальнейших расчетов был выбран первый подход. При этом очевидно, что в этом подходе использованные для оптимизации потенциала параметры связаны со значением его второй производной по межатомному расстоянию в точке минимума, тогда как величина энергии оптимизации определяется значениями зарядов на атомах. Кроме того, модель кулоновского притяжения с отталкиванием, описываемым потенциалом Морзе, не может считаться физически адекватной при описании ковалентной связи P-O в фосфат ионе. По этой причине при сравнении энергий дефектов целесообразно использовать не абсолютные значения, полученные при расчете, а нормированные, например, на энергию решетки β-$Ca_3(PO_4)_2$, приходящуюся на одну формульную единицу (61,4 эВ или 5,92 МДж/моль).

В гексагональной структуре β-ТКФ (структура витлокита) присутствуют 5 позиций Ca (одна из которых заполнена наполовину) и 3 позиции фосфатных групп, а в моноклинной структуре α-ТКФ – 18 позиций кальция и 12 позиций фосфатных групп. Расчет энергий вакансий кальция для различных его позиций в структуре β-ТКФ для

значения (нормированные, как было указано выше) 0,075 для наполовину заполненной позиции и 0,119 – 0,129 для остальных позиций, причем эти энергии, в целом, согласуются с значениями сумм обратных расстояний Ca-O для первой координационной сферы Ca (в оптимизированной по энергии ячейке). Энергии замещения Ca на Na или K меняются, в целом, сходным образом, составляя, соответственно, 0,036 и 0,075 – 0,077 для случая Na, 0,042 и 0,086 – 0,095 для случая более крупного K, причем различия в энергиях замещения Ca в различных позициях структуры β-ТКФ на Na или K хорошо коррелируют с размерами замещающих атомов и занимаемых ими позиций. При замещении в β-ТКФ фосфатной группы на ортосиликатную или сульфатную для различных позиций фосфата энергии дефектов составили относительно распада на атомные ионы (т.е. с диссоциацией анионных групп) 0,148 – 0,151 для замещения на силикат и -0,129 - -0,132 для замещения на сульфат, а поправкой на энергии диссоциаций ортосиликатных, сульфатных и фосфатных ионов (т.е. без их диссоциации) - -0,070 - -0,073 и 0,054 – 0,056 соответственно.

Для α-ТКФ были проведены расчеты энергий замещения Ca на Na, а также энергия внедрения Na в 6 вакантных структурных позиций относительно структуры глазерита [3]. Для 18 позиций Ca в структуре α-ТКФ энергии замещения кальция на натрий или калий составили 0,068 – 0,080 и 0,080 – 0,092 соответственно, причем без резко выпадающих из общей группы значений, а энергии внедрения натрия в упомянутые выше вакантные позиции структуры глазерита составили -0,022 – -0,030. Для энергий вакансий в Ca позициях структуры α-ТКФ были получены значения 0,110 – 0,127, при этом позиции с минимальной энергией дефекта для случаев замещения Ca на Na или K и вакансий Ca совпадают, однако относительное отличие этой энергии от следующей по величине для случая вакансий Ca в несколько раз больше. Энергии замещения в α-ТКФ фосфата (12 позиций) на ортосиликат и сульфат оказались близкими в вышеприведенным значениям для β-ТКФ: 0,158 – 0,165 для замещения на силикат и -0,124 - -0,130 для замещения на сульфат без поправки на диссоциацию анионных групп, а с поправкой -0,056 – -0,063 и 0,056 – 0,062 соответственно для случаев сульфата и ортосиликата.

1. Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. // Вестник Филиала МГУ в г. Душанбе. 2017. Т.1. С. 95–108.

2. Gale J.D., Rohl A.L. // Molecular Simulations. 2003. V. 29. P. 291-341.

3. Mathew M., Schroeder L.W., Dickens B. et al. // Acta Cryst. B. 1977. V. 33. P. 1325 – 1333.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ХАЛЬКОГЕНИЗАТОРА НА УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ, СТРУКТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛЕНОК PbS

Н.С. Кожевникова[1,2], Л.Н. Маскаева[2], А.Н. Еняшин[1], В.И. Воронин[3], В.Ф. Марков[2]

[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

[2]УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург,620002

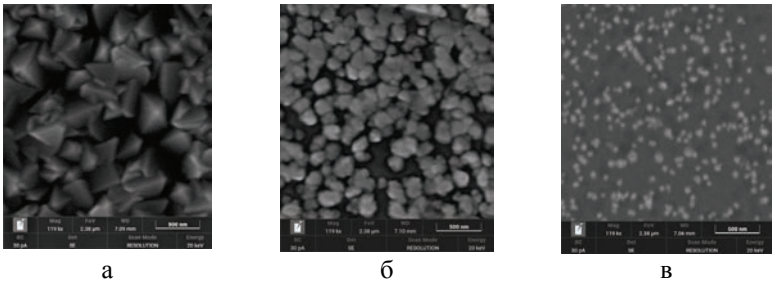
[3]ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108

Сульфид свинца PbS является одним из наиболее востребованных узкозонных полупроводников с прямой щелью. Обладая уникальным набором функциональных физических и химических свойств, PbS применяется в инфракрасной технике и оптоэлектронике в качестве ИК-фотодетекторов, фотоумножителей, фоторезисторов, приборов ночного видения, оптических переключателей, термоэлектрических преобразователей, солнечных элементов. В настоящей работе предпринята попытка проследить влияние природы халькогенизатора на стехиометрический состав, кристаллическую и дефектную структуру, морфологию, а также на механизм образования тонкослойных нанокристаллических структур PbS при химическом осаждении из растворов. Для осаждения PbS использованы три халькогенизатора: тиомочевина $(NH_2)_2CS$, N-аллилтиомочевина $(C_3H_5)NHC(S)NH_2$, тиоацетамид $CH_3C(S)NH_2$:

$PbL^{2+} + (NH_2)_2CS + 2OH^- = PbS\downarrow + L + H_2CN_2 + 2H_2O$,
$PbL^{2+} + (C_3H_5)NHC(S)NH_2 + 2OH^- = PbS\downarrow + L + (C_3H_5)NHC(O)NH_2 + H_2O$,
$PbL^{2+} + CH_3C(S)NH_2 + 2OH^- = PbS\downarrow + L + CH_3COOH + NH_3$. (1)

Рентгенофазовый анализ показывает, что осажденные по реакциям (1) пленки представляют фазу PbS с кубической гранецентрированной решеткой типа NaCl (*B*1, пр. гр. *Fm3-m*). Рентгеноструктурный анализ свидетельствует о различном соотношении интенсивностей дифракционных отражений, отчетливо наблюдаемых для граней (111) и (200). Наиболее текстурированная пленка с коэффициентом текстуры $T_{(200)}$, равным 21.9% в направлении (200), синтезирована в растворе аллилтиомочевины. Пленки, синтезированные с помощью тиомочевины и тиоацетамида, растут в направлении (111). Размер частиц в пленках составляет 130-150 нм. Пленки PbS, полученные из реакционной системы с тиомочевиной, состоят из хорошо ограненных кристаллитов в форме

октаэдров и тетраэдров. Аллилтиомочевина обеспечивает формирование PbS из тетраэдров, гексаэдров, усеченных пирамид размером до 150 нм. Кардинально отличается морфология пленок PbS, синтезированная в присутствии тиоацетамида (Рис.). Обнаружено, что при формировании этой пленки возможно вторичное зародышеобразование: на поверхности крупных кристаллитов происходит осаждение наночастиц.



а б в

Рисунок. Микрофотогрфии пленок PbS, полученных из водных растворов тиомочевины (а), аллилтиомочевины (б) и тиоацетамида (в)

Элементный анализ показал, что во всех пленках PbS, полученных с использованием различных сульфидизаторов, присутствует стехиометрический избыток свинца порядка 0.5–2.9 ат.%. Установлено, что халькогенизатор не влияет на тип проводимости: пленки обладают *n*-типом проводимости. Поскольку рентгенструктурный анализ не выявил наличия посторонних фаз, полупроводниковый характер *n*-типа и сверхстехиометрическое содержание свинца в полученных плёнках можно объяснить наличием точечных дефектов. Природу дефектов изучали с помощью квантово-химических расчетов комплектного и дефектного PbS в рамках метода теории функционала электронной плотности. Рассмотрены две модели формирования дефектов. Первая, самая очевидная, модель представляет собой атомные вакансии в подрешётке серы, которые обусловливают сверхстехиометрическое содержание свинца и, соответственно, повышенную концентрацию электронных носителей заряда. Вторая модель может быть построена с учётом высокой восстановительной способности среды, в которой осуществлялся синтез плёнок: ионы свинца могли бы частично восстанавливаться и в восстановленной форме замещать серу в решётке PbS. Проведенные расчёты свидетельствуют о близких энтальпиях образования обеих моделей $Pb_{1+x}S$ с небольшим преимуществом модели с вакансиями по сере.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА ПЛЕНОК СУЛЬФИДА СВИНЦА ПРИ ОСАЖДЕНИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Н.С. Кожевникова[1,2], А.В. Поздин[1], А.А. Урицкая[1], А.Н. Еняшин[2]
[1]УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург,620002
[2]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Свойства материалов существенно зависят от технологии их получения, в связи с этим важной задачей является исследование факторов, влияющих на скорость процесса получения. Настоящая работа посвящена исследованию кинетики осаждения тонких пленок сульфида свинца, содержащих стехиометрический избыток свинца $Pb_{1+x}S$ (x = 0.005-0.029). Пленки $Pb_{1+x}S$ получены химическим осаждением из водных щелочных растворов, содержащих тиомочевину $(NH_2)_2CS$, N-аллилтиомочевину $(C_3H_5)NHC(S)NH_2$, тиоацетамид $CH_3C(S)NH_2$, в присутствии лиганда (L):

$$PbL^{2+} + (NH_2)_2CS + 2OH^- = PbS\downarrow + L + H_2CN_2 + 2H_2O, \quad (1)$$

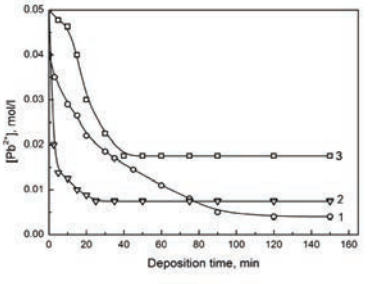
$$PbL^{2+} + (C_3H_5)NHC(S)NH_2 + 2OH^- = PbS\downarrow + L + (C_3H_5)NHC(O)NH_2 + H_2O, \quad (2)$$

$$PbL^{2+} + CH_3C(S)NH_2 + 2OH^- = PbS\downarrow + L + CH_3COOH + NH_3. \quad (3)$$

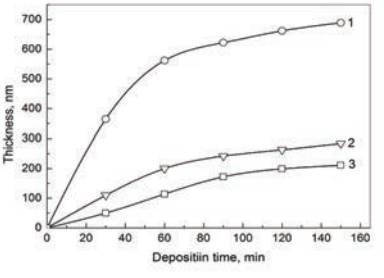
Элементный анализ показал, что во всех пленках PbS присутствует стехиометрический избыток свинца в диапазоне 0.5–2.9 ат.%. Сверхстехиометрическое содержание свинца в полученных плёнках изучено с помощью квантово-химических расчетов в модели точечных дефектов типа вакансий в неметаллической подрешетке.

Сопоставление результатов кинетического исследования осаждения пленок $Pb_{1+x}S$ тиомочевиной, аллилтиомочевиной и тиоацетамидом позволяет сделать вывод о принципиальной тождественности процессов. Во всех трех случаях наблюдается S-образный характер кривых расходования ионов свинца Pb^{2+}, которые удовлетворительно описываются кинетическим уравнением реакции 1-го порядка (Рис. а). Для всех халькгенизаторов характерен индукционный период, и в ходе процесса PbS оседает не только на поверхности подложки в виде тонкой пленки, но и в объеме раствора в виде осадка. Константы скорости реакции составляют 1.05, 1.94 и 8.15 ($c^{-1} \cdot 10^3$) при осаждении тиомочевиной, аллилтиомочевиной и тиоацетамидом, соответственно. Однако значительные различия

наблюдаются в величине индукционных периодов (Рис. а). При использовании тиомочевины он составляет несколько десятков секунд, аллитиомочевины - не более 2 мин., тиоацетамида – до 10 мин. Наибольшая скорость роста и толщина пленки обнаружена для растворов тиомочевины (Рис. б), а пленки состоят их хорошо ограненных кристаллитов в форме октаэдров и тетраэдров размером до 500 нм. Согласно термодинамическим расчетам ионных равновесий, осаждение в растворах тиоацетамида характеризуется меньшими пересыщениями, коррелируя с наибольшим индукционным периодом (Рис. а) и наименьшей скоростью роста пленки (Рис. б), при этом пленки состоят из частиц неправильной формы размером ≈120-150 нм.



а



б

Рисунок. а) Кинетические кривые осаждения пленок $Pb_{1+x}S$; б) Зависимость толщины пленок $Pb_{1+x}S$ от времени осаждения тиомочевиной (1), аллилтиомочевиной (2) и тиоацетамидом (3).

Это позволяет сделать выводы о реакционной способности сульфидизаторов в реакциях образования пленок $Pb_{1+x}S$. Опираясь на полученные экспериментальные данные и на известные значения электронной плотности и энергии связи сера-углерод, ряд активности по отношению к механизму гидролитического распада сульфидизатора с учетом влияния гидроксид-иона (1-3) и без учета образования комплексов металла с сульфидизатором можно представить: тиомочевина > аллилтиомочевина > тиоацетамид. Меньшая реакционная способность аллилтиомочевины и тиоацетамида по сравнению с тиомочевиной обусловлена большей прочностью связи C=S и, соответственно, большей устойчивостью в водных растворах и меньшей склонностью к реакциям гидролитического распада с разрывом связи C=S.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ZnS: НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Н.С. Кожевникова[1,2], О.И. Гырдасова[1], Л.Ю. Булдакова[1], А.Ю. Чуфаров[1], М.Ю. Янченко[1]

[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

[2]УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург,620002

Активное использование ZnS в качестве оптического материала для фотоники определяется его высокими значениями интегрального пропускания (~0.72 в диапазоне 400-14000 нм) и коэффициента преломления (2.3 при длине волны 1 мкм). Благодаря этим свойствам ZnS в прикладной люминесценции играет примерно такую же роль, как кремний в полупроводниковой электронике, привлекая внимание исследователей как материал для высокоэффективных многофункциональных газо-, термо-, влагоанализаторов и биосенсоров, светодиодов и фотокатализаторов. Имея прямую широкую запрещенную зону 3.72 эВ и 3.77 эВ для кубической и гексагональной кристаллических модификаций, соответственно, крупнокристаллический ZnS обладает фотокаталитической активностью при УФ-облучении. Одним из вариантов расширения фоточувствительности ZnS до видимой области оптического спектра является получение ZnS в наноструктурированном состоянии. В связи с этим целью настоящей работы является разработка метода синтеза наноструктурированного ZnS, термодинамическое обоснование условий его осаждения из водных растворов, определение фазового состава и кристаллической структуры, визуализация морфологии полученных образцов ZnS, а также исследование фотокаталитических свойств и установление возможного влияния на них природы халькогенизатора. Для синтеза ZnS использован низкотемпературный метод химического осаждения из водных растворов в присутствии тиомочевины (ТМ) $(NH_2)_2CS$, сульфида натрия Na_2S, тиоацетамида (ТАА) $CH_3C(S)NH_2$ и тиосульфата натрия (ТС) $Na_2S_2O_3$:

$$Zn^{2+} + (NH_2)_2CS + 2OH^- = ZnS\downarrow + H_2CN_2 + 2H_2O,$$
$$Zn^{2+} + Na_2S = ZnS\downarrow + 2Na^+ ,$$
$$Zn^{2+} + CH_3C(S)NH_2 + 2OH^- = ZnS\downarrow + CH_3COOH + NH_3.$$

Синтезированный ZnS исследован методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, оптической спектроскопии. Фотокаталитическую активность полученных образцов ZnS изучали в видимой области спектра (длина волны 400-460 нм) в сравнении с образцом коммерческого крупнокристаллического образца ZnS. Эффективность фотокатализатора оценивали по скорости окисления эталонного органического соединения, в качестве которого использовали гидрохинон (ГХ).

Наблюдаемые на рентгенограммах образцов ZnS интенсивности отражения (Рис. 1) свидетельствуют о двухфазности почти всех синтезированных порошков. Порошки представляют собой смесь вюрцитной *B*4 (пр.гр. *P*6-3*mc*) и сфалеритной *B*3 (пр.гр. *F*-43*m*) фаз. Анализ дифрактограмм осадков ZnS показал, что размер частиц в них составляет 9±3 нм.

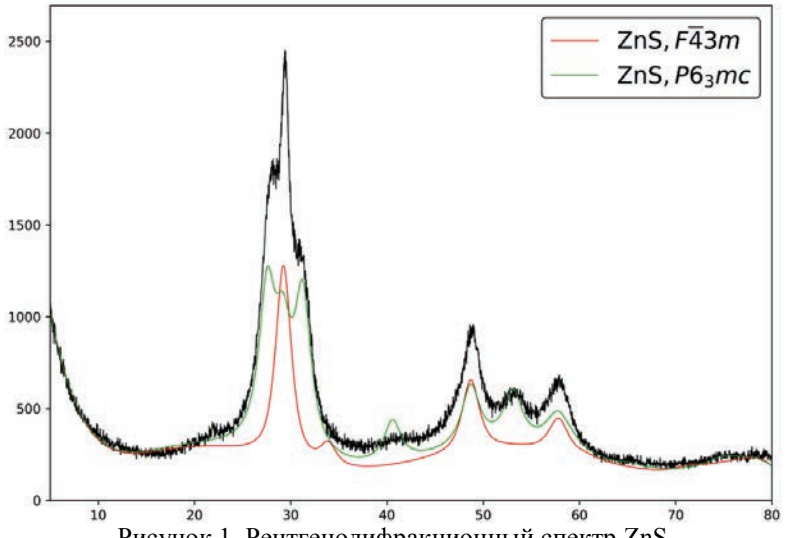


Рисунок 1. Рентгенодифракционный спектр ZnS.

Несмотря на имеющиеся различия в морфологии поверхности, можно отметить, что полученные наноструктурированные порошки ZnS являются поликристаллическими, а основными структурными элементами в зависимости от состава реакционной системы являются преимущественно агломераты как правильной шарообразной, так и неправильной формы, представляющие собой совокупность более мелких частиц. Обнаружено, что при использовании в качестве

сульфидизатора тиомочевины, поликристаллические частицы ZnS имеют форму шара размером 3-5 мкм. При этом другие сульфидизаторы не приводят к образованию агломератов правильной формы.

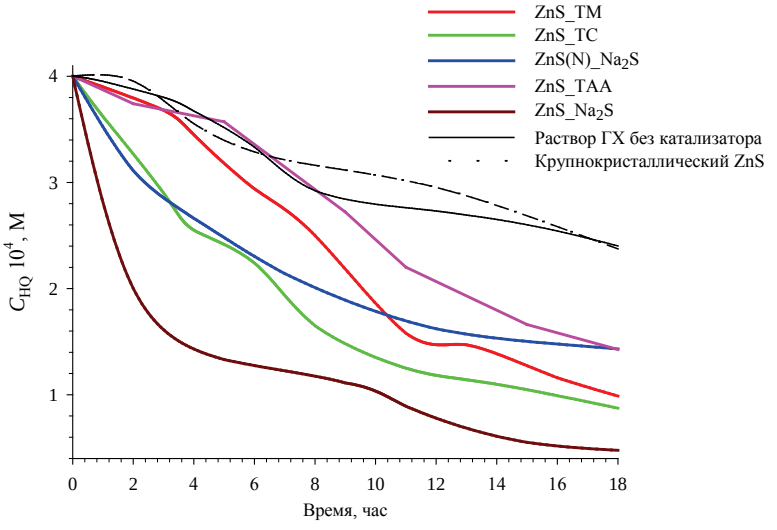


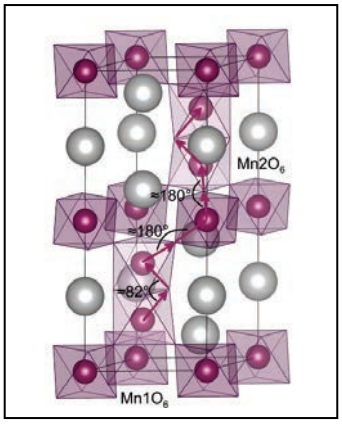
Рисунок 2. Фотокаталитические кривые окисления ГХ в синей области спектра (длина волны 400-460 нм) при использовании в качестве фотокатализатора наноструктурированных порошков ZnS.

Как видно из Рис. 2, все образцы наноструктурированного ZnS, полученные при использовании различных сульфидизаторов, проявляют каталитическую активность в реакции окисления ГХ при облучении синим светом. Наибольшей эффективностью обладает образец ZnS, полученный при осаждении Na_2S. Это подтверждает расширение фоточувствительности ZnS при уменьшении размера частиц до нанообласти и возможность использования нанопорошков ZnS в качестве фотокатализаторов окисления в видимой области оптического спектра.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЕСТИСЛОЕВОГО МАНГАНИТА 6H-$SrMn_{0.98}V_{0.02}O_{3-\delta}$ С ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Е.И. Константинова, И.А. Леонидов, А.А. Марков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Манганит $SrMnO_3$, получаемый при нормальном давлении, имеет четырехслойную гексагональную (4H) структуру (SG $P6_3/mmc$, Z = 4), в которой октаэдры MnO_6 имеют общие грани и образуют димеры Mn_2O_9 вдоль гексагональной оси *c*. $SrMnO_3$ с шестислойной гексагональной (6H) структурой (SG $P6_3/mmc$, Z = 6, рисунок) получают при высокой температуре с использованием высокого давления [1].



Оксиды $SrMn_{1-x}V_xO_3$ с шестислойной гексагональной структурой могут быть получены методом горения с окончательным обжигом на воздухе при нормальном давлении. Стабилизации 6H-структуры способствует образование крупных ионов Mn^{3+}.

Удельная электропроводность (σ) и коэффициент Зеебека (*S*) 6H-$SrMn_{0.98}V_{0.02}O_{3-\delta}$ измерены на воздухе в диапазоне температур (*T*) 350 – 1220K. Величина σ имеет промежуточное положение между ее значениями в манганитах 4H-$SrMnO_3$ и C-$SrMnO_3$ с кубической перовскитоподобной структурой [2]. Энергия активации σ составляет 300 мэВ.

Металлоподобный ход *S* с увеличением *T* объясняется с помощью модели движения малых поляронов с учетом диспропорционирования ионов Mn^{3+} на Mn^{2+} и Mn^{4+} и направления спина t_{2g}-электронов марганца. Наличие сильно деформированных октаэдров $Mn2O_6$ в 6H-$SrMn_{0.98}V_{0.02}O_{3-\delta}$ приводит к более высокой энтальпии реакции диспропорционирования (130 мэВ), чем в перовскитоподобных манганитах на основе $(Ca,Sr)MnO_3$.

1. Belik A.A., Matsushita Y., Katsuya Y. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 094438.
2. Konstantinova E.I., Leonidova O.N. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 886, P. 161232.

СОРБЦИЯ РЕНИЯ (VII) И МОЛИБДЕНА (VI) НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

А.Д. Коробицына, Н.В. Печищева, Е.А. Крутикова,
Д.П. Ординарцев, К.Ю. Шуняев
Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Рений благодаря своим уникальным свойствам широко используется в таких областях промышленности, как нефтехимическая, атомная, авиа- и кораблестроение, металлургия и т.п. Природные материалы часто содержат рений в малых количествах (от 10^{-7} массовых процентов [1]), что существенно осложняет его получение и применение в производстве. Молибден является частым спутником редкого металла рения, поскольку последний чаще всего в природе встречается в качестве примеси в молибдените. Для отделения молибдена от рения применяют, в том числе, сорбционный метод. Природные алюмосиликаты, обладающие доступностью, низкой стоимостью и большой удельной площадью поверхности, применяются для извлечения различных ионов металлов из растворов [2]. Модификация поверхности используется для улучшения их сорбционных свойств [3,4]. В работе [5] был предложен способ модификации монтмориллонита (ММ) частицами оксида железа и катионного поверхностно-активного вещества (КПАВ). Полученный композит показал хорошие сорбционные свойства по отношению к анионам Cr(VI). Представлялось интересным исследовать сорбцию данного композита по отношению к другим металлам, образующим анионные формы в растворе. Цель данной работы - исследовать сорбцию Re(VII) и Mo(VI) из водных растворов на монтмориллоните до и после его модификации и проверка возможности разделения этих металлов с помощью изучаемых сорбентов. Также одной из задач работы был поиск условий эффективной десорбции металлов.

В соответствии с методикой, описанной в [5], монтмориллонит марки BP®-183-FJ (98 % основного вещества) модифицировали путем добавления хлорида Fe(II), хлорида Fe(III) и раствора едкого натра для получения композита ММ:Fe_3O_4 = 10:1. Далее добавляли раствор додецилдиметилбензиламмоний хлорида (КПАВ) из расчета 0,4 г КПАВ на 1 г композита ММ:Fe_3O_4. Отделяли твердую фракцию с помощью вакуумного фильтра. Для удаления избытка щелочи и КПАВ, не закрепленных на поверхности ММ, осадок промывали

дистиллированной водой. Полученный сорбент обозначен ММ:Fe_3O_4:КПАВ.

Сорбцию Re(VII) и Mo(VI) на ММ и ММ:Fe_3O_4:КПАВ проводили в статическом режиме из растворов NH_4ReO_4 и $(NH_4)_6Mo_7O_{27}$, соответственно, с концентрацией рения и молибдена 10 мг/л, в диапазоне pH от 3.2 до 6.3 (среда ацетатного буферного раствора). Растворы с сорбентом перемешивали в течение 1 ч на смесители RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента». Концентрацию Re(VII) и Mo(VI) в растворах после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (Spectro Analytical Instruments).

Установлено, что полученный композит ММ:Fe_3O_4:КПАВ обладает лучшими сорбционными свойствами по сравнению с исходным ММ по отношению к Re(VII) и Mo(VI). Максимальная степень сорбции (*R*) рения(VII) в среде ацетатного буфера на ММ - 83 %, на ММ:Fe_3O_4:КПАВ - 99 %. Для Mo(VI) максимальная сорбция на ММ - 89 %, на ММ:Fe_3O_4:КПАВ - до 99 % в пределах исследуемого диапазона pH.

Изучен характер сорбции Re(VII) и Mo(VI) в зависимости от pH. Так, *R* молибдена(VI) на ММ уменьшается при увеличении pH (от 89 % при pH 3.2 до 5 % при pH 6.3), при применении модифицированного ММ такого уменьшения не наблюдается. Для Re(VII) сорбция на исследуемых сорбентах остается почти одинаковой во всем интервале pH. Разницу в поведении сорбции Re(VII) и Mo(VI) на ММ возможно будет использовать для разделения металлов при совместном их присутствии в водных растворах при pH > 6.

При исследовании десорбции Re(VII) с ММ и ММ:Fe_3O_4:КПАВ в качестве десорбентов были исследованы растворы: 1 М Na_2SO_4, 1 М CH_3COONa, 2 М NaOH, 1 М и 1:1 H_2SO_4, 1 М и 1:1 HNO_3, 1 М и 1:1 HCl, 50 и 100 % изопропиловый спирт.

Десорбцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре с постоянной массой сорбента 0.1 г и объемом раствора десорбента 15 мл. Длительность процесса при постоянном перемешивании составляла 1 ч. Значения степени десорбции Re(VII) с поверхности сорбентов представлены в Табл. 1.

В качестве десорбентов для Re(VII) с поверхности ММ и ММ:Fe_3O_4:КПАВ были выбраны азотная кислота (1:1) и 100 % изопропиловый спирт.

Таблица 1. Степень десорбции рения(VII) с исходного и модифицированного ММ

Десорбент	Степень десорбции, %	
	ММ	ММ:Fe_3O_4:КПАВ
1 М Na_2SO_4	0.7	0.5
1 М CH_3COONa	3.2	1.4
2 М NaOH	1.1	0
1 М H_2SO_4	12	14
1:1 H_2SO_4	29	36
1 М HNO_3	79	62
1:1 HNO_3	82	81
1 М HCl	38	5
1:1 HCl	67	68
50 % C_3H_3O	97	85
100 % C_3H_8O	99	91

Таким образом, исследуемые сорбенты перспективны как для разделения Re(VII) и Mo(VI) (ММ), так и для их максимального извлечения из водных растворов (композит ММ:Fe_3O_4:КПАВ).

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

1. Антонов А.В., Ищенко А.А. // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. С. 113–116.
2. Ordinartsev D.P., Sviridov A.V., Sviridov V.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. V. 92. P. 2060–2064.
3. Yaming L., Mingliang B., Zhipeng W. et al. // J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 2016. V. 62. P. 104–111.
4. Marković B.M., Stefanović I.S., Nastasović A.B. // Sci. Sinter. 2021. V. 53. P. 419–428.
5. Ordinartsev D.P., Pechishcheva N.V., Estemirova S.Kh. et al. // Hydrometallurgy. 2022. V. 208. 105813.

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ НА ОСНОВЕ СОДОПИРОВАННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА ПИРОХЛОРОВ

М.С. Королева, А.Г. Краснов, Л.Ю. Назарова, И.В. Пийр
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982

Соединения $Bi_{1.5}MNb_{1.5}O_7$ (M – Mg, Zn) со структурой пирохлора перспективны в качестве высокочастотных керамических конденсаторов (ε до ≈170, tanδ = 10^{-4} при 1 МГц) [1]. Полученные нами ранее содопированные Mg-Li, Mg-Na и Mg-Li(Na)-Eu составы также обладают диэлектрическим поведением [2-4]. Целью данной работы является исследование возможности формирования высокоэнтропийных составов пирохлоров с сохранением высоких диэлектрических показателей. Методом сжигания нитрат-органических прекурсоров получен ряд низко-, средне- и высокоэнтропийных составов содопированных ниобатов висмута. Составы подобраны в соответствии с размерным фактором, а также сохранением высокой поляризуемости структуры. Позиции A структуры пирохлора $A_2B_2O_6O'$ занимают от 2 до 5 типов катионов металлов с разным соотношением, позиции B занимают катионы магния и ниобия (Bi, Li, Na, La, Eu)$(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$. В результате работы были получены однофазными низко- (1-3R) и средне-энтропийные (4R) составы пирохлоров. При переходе к высокоэнтропийным составам (7R-HEC), фаза пирохлора остается неизменной и имеет средний состав $(Bi_{0.7}Li_{0.2}Na_{0.2}La_{0.3}Eu_{0.3})(Mg_{0.5}Nb_{1.5})O_{7-\delta}$. Диэлектрическая константа для составов с преимущественными содержанием фазы пирохлора монотонно уменьшается от 162 до 67 при 25 °C, tanδ = 0.002-0.003 (25-240 °C) при измерениях на 1 МГц. Величина температурного коэффициента емкости варьируется в области -603 ≤ ТКЕ (ppm/°C) ≤ -310 при 25-240 °C (см. Рисунок). Полученные соединения со структурой

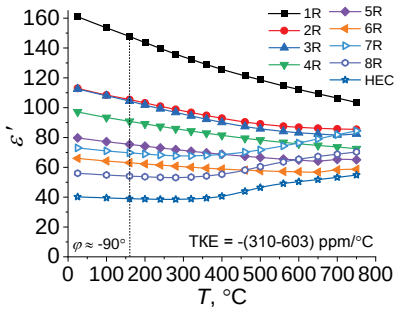


Рисунок. Температурная зависимость диэлектрической константы для полученной керамики

пирохлора могут быть перспективны в качестве высокочастотных керамических конденсаторов.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ (МК-1525.2022.1.3).

1. Xia W., Xue P., Wu H. et al. // J. Alloys Compd. 2017. V. 701. P. 682-688.
2. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A. et al. // Mater. Res. Bull. 2022. V. 145. P. 111520.
3. Koroleva M.S., Krasnov A.G., Senyshyn A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 858. P. 157742.
4. Koroleva M.S., Ishchenko A.V., Vlasov M.I. et al. // Inorg. Chem. 2022. V. 61. P. 9295-9307.

СТРУКТУРА ЩЕЛОЧНОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

О.Н. Королева, М.В. Штенберг, В.А. Бычинский, А.А. Тупицын, Э.Б. Ширибазарова
ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, тер. Ильменский заповедник, г. Миасс, Челябинская обл. 456317

В работе представлены результаты расчетов структуры щелочноборатных стекол методом физико-химического моделирования на основе минимизации энергии Гиббса. Входящими данными для модели послужили оцененные методом регрессионного анализа с учетом погрешности исходных данных значения стандартной теплоемкости, энтропии и энтальпии образования боратов лития, натрия и калия. Для корректировки физико-химической модели были учтены результаты исследования стекол методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

В последнее время борсодержащие соединения широко применяются для производства новых высокотехнологических материалов. Так щелочные и щелочноземельные кристаллические бораты используются при создании лазеров и систем с нелинейно-оптическими свойствами [1-3]. Аморфные и кристаллические борогерманаты используются в телекоммуникационных, лазерных и LED-технологиях [4,5]. Боросиликатные стекла являются основным видом матриц для захоронения радиоактивных отходов [6], производства мембран и микропористых материалов [7].

Простор для новых возможностей синтеза и применения боратных соединений объясняется особенностями их уникального строения. В щелочных боратах, в частности, проявляется так называемая «борная аномалия», то есть нелинейное изменение некоторых физико-химических свойств в зависимости от содержания оксида щелочного металла. При увеличении доли M_2O в системе M_2O-B_2O_3 (M – щелочной элемент) происходит изменение координации атомов бора, треугольники BO_3 преобразуются в тетраэдры BO_4. Кроме базовых структурных групп в боратных системах, в отличие от силикатных, существует множество надструктурных единиц, которые в значительной степени влияют на строение и свойства борсодержащих соединений.

Поскольку создание новых материалов сопряжено с решением различных технологических трудностей, а также требует больших

финансовых и временных затрат, то зачастую целесообразно предварительно проводить теоретические исследования с целью определения строения и свойств соединений. Выбор метода для моделирования строения оксидных борсодержащих стекол в данной работе обусловлен возможностью обратной связи с моделью, то есть способностью вносить в модель поправки исходя из экспериментальных данных. Одним из таких методов является физико-химическое моделирование методом минимизации энергии Гиббса с использованием программного комплекса «Селектор-С», который хорошо зарекомендовал себя при решении разнообразных задач.

Для формирования модели структуры щелочно-боратной системы было рассмотрено влияние химического состава (соотношения M_2O/B_2O_3, где M – Li, Na, K) на состав системы, а именно распределение структурных и надструктурных единиц. Химический состав системы менялся от чистого B_2O_3 до пиробората (60 мол. % M_2O). Для формирования модели стекла системы M_2O-B_2O_3 в перечень возможных зависимых компонентов были включены B_2O_3, $M_2B_{10}O_{16}$, $M_2B_8O_{13}$, $M_2B_6O_{10}$, $M_2B_4O_7$, $M_4B_6O_{11}$, MBO_2, $M_6B_4O_9$ и $M_4B_2O_5$, характеризующие структурные элементы, содержащие $^{[3]}B$ и $^{[4]}B$ в различных пропорциях.

Определены композиционные диапазоны существования структурных единиц, содержащих $^{[3]}B$ и $^{[4]}B$. Вычислены распределения базовых структурных единиц, а также надструктурных группировок в зависимости от состава и типа катиона-модификатора. При исследовании структуры боратных стекол с помощью физико-химического моделирования было получено подтверждение влияния степени полимеризации системы на положение боратной аномалии, и, как следствие, физико-химических свойств от состава. Из результатов моделирования следует, что в ряду Li→Na→K наблюдается уменьшение количества четырехкоординированного атома бора в стекле, что согласуется с экспериментальными данными. Также удалось отметить, что максимальные количества тетраэдров $BØ^{4-}$ в трех исследуемых системах наблюдаются при содержаниях оксидов около 40, 35 и 30 мол. % Li_2O, Na_2O и K_2O, соответственно. Определена прямая зависимость положения боратной аномалии от состава стекла, при котором начинается образование немостиковых атомов кислорода. При этом показано, что наиболее явные изменения зависимости свойств от составов происходят в области составов N1 и N2 , для которых характерно появление в стеклах асимметричных треугольников $BØ_2O^-$ и $BØO_2^{2-}$, соответственно. При достижении в стекле состава N1

происходит разрыв связи B-O-B с образованием метаборатных цепочек, характеризующихся одним немостиковым атомом кислорода на один атом бора. Из результатов моделирования следует, что точка N1 смещается с 22 до 17 мол. % оксида щелочного металла в ряду Li → Na → K, что объясняется увеличением ионного радиуса встраиваемого в сетку стекла щелочного металла. По той же причине было отмечено, что бороксольные кольца в стеклах калиевой системы исчезают уже при 25 мол. %, тогда как в литиевой и натриевой остаются до 40 и 30 мол. % оксида щелочного металла, соответственно. Полученная методом физико-химического моделирования информация о структуре стекол необходима не только для целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами, но и для понимания природы стеклообразного состояния.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005.

1. Diaz A., Keszler D.A. // Mater. Res. Bull. 1996. V. 31. P. 147-151.
2. Li N., Xing Y.-L., Liu Z.-H. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 65. P. 95-99.
3. Mori Y., Sasaki T. // Bull. Mater. Sci. 1999. V. 22. P. 399-403.
4. Xu X., Hu C.L., Kong F. et al. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 5831-5837.
5. Gökçe M., Koçyiğit D. // Opt. Mater. 2019. V. 89. P. 568-575.
6. Cantale C., Castelli S., Donato A. et al. // Radioact. Waste Manag. Nucl. Fuel Cycle. 1991. V. 16. P. 25-47.
7. Antropova T.V., Kalinina S.V., Kostyreva T.G. et al. // Glass Phys. Chem. 2015. V. 41. P. 14-25.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОСВИТКОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$-$Ni_3Si_2O_5(OH)_4$

М.Е. Котова[1,2], Т.П. Масленникова[1,2], В.В. Гусаров[1,2]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*
[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5*

В области исследования наноструктурированных материалов в настоящее время множество работ посвящено синтезу и изучению свойств наноразмерных силикатов из-за их возможности потенциального применения во многих сферах науки и промышленности. Гидросиликатные наночастицы с хризотилоподобной структурой обладают комплексом уникальных свойств, таких как высокая удельная поверхность, хорошая адсорбционная способность, отличная термическая и механическая устойчивость, высокая ионообменная способность [1]. Благодаря вышеупомянутым особенностям наноразмерные силикатные частицы являются перспективным материалом для применения в сорбционной очистке водных сред, в наноэлектронике, при создании полимер-неорганических композитов и в катализе [2-5].

Данное исследование направлено на изучение процесса формирования неорганических гидросиликатных магний-никелевых наночастиц со структурой хризотила. В условиях гидротермальной обработки были синтезированы наночастицы состава $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$, где x = 0.1; 0.2…0.9. В качестве исходных компонентов были использованы гидроксиды соответствующего состава $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ и два различных кремнийсодержащих компонента: SiO_2 и Na_2SiO_3. Температура и продолжительность гидротермального синтеза варьировались от 250 °C до 400 °C и от 4 до 24 часов, соответственно. Средой для протекания реакции являлся раствор гидроксида натрия с концентрацией 0.25-0.375 М. Давление во всех экспериментах составляло 70 МПа.

По результатам исследования влияния параметров гидротермальной обработки и состава исходной реакционной смеси на формирование гидросиликатных наносвитков установлены оптимальные условия синтеза гидросиликатов на основе системы

$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$-$Ni_3Si_2O_5(OH)_4$. Благоприятные условия синтеза гидросиликатных наносвитков составов $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$, где x = 0.1; 0.2…0.4: 0.25 М раствор NaOH, температура 350°C, 10% избыток SiO_2/Na_2SiO_3. Для синтеза монофазных образцов составов $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$, где x = 0.5; 0.6…0.9, требуются несколько иные условия: 0.375 М раствор NaOH, температура 400 °C, стехиометрическое количество SiO_2/Na_2SiO_3. Синтезированные образцы были комплексно исследованы различными физико-химическими методами. По данным элементного анализа образцы, фазовый состав которых соответствует фазе хризотила, не имели примесей посторонних веществ. С увеличением содержания никеля в составе синтезированных гидросиликатных наносвитков на основе системы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$-$Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ геометрические размеры частиц изменяются в большую сторону диаметра и длины. Проведен термический анализ полученных материалов, в результате которого было выявлено, что с повышением содержания никеля в образце материал становится менее термостойким.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).

1. Mancipe S., Tzompantzi F., Gomez R. // Appl. Clay Sci. 2017. V. 136. P. 67–74.
2. Kononova, S.V., Korytkova, E.N., Maslennikova, T.P. et. al. // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. P. 966–972.
3. Metraux C., Grobety B., Ulmer P. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. P. 1129.
4. Kononova S.V., Gubanova G.N., Korytkova E.N. et. al // Appl. Sci. 2018. V. 8. P. 1181.
5. Krasilin A.A., Bodalyov I.S., Malkov A.A. et. al // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2018. V. 9. P. 410–416.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ $LiMn_2O_4$ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ $LiBF_4$

А.А. Кошкина, Т.В. Ярославцева, О.В. Бушкова
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620049

Литий-марганцевая шпинель ($LiMn_2O_4$ – LMO) является одним из коммерциализованных на данный момент материалов положительного электрода, так как выдерживает высокие скорости заряда/разряда, обладает хорошими показателями безопасности, а также имеет низкую стоимость. При этом основным недостатком литий-марганцевой шпинели является ее быстрая и необратимая потеря емкости в процессе циклирования из-за химического и электрохимического взаимодействия LMO со стандартным электролитом (1m $LiPF_6$ в EC/DMC 1:1 по массе).

В данной работе для приготовления электролита вместо гексафторфосфата лития ($LiPF_6$) был выбран тетрафторборат лития ($LiBF_4$), так как он более термически стабилен и менее чувствителен к влажности. Изучение взаимодействия $LiMn_2O_4$ и $LiBF_4$ проводилось методом электрохимического импеданса на симметричных ячейках *LMO |1m $LiBF_4$ в EC/DMC (1:1 по массе) | LMO.* Измерения проводились при комнатной температуре и при 60 °C, была рассмотрена эволюция спектров импеданса с течением времени. С помощью программы ZView для всех полученных годографов были подобраны эквивалентные схемы, определены значения сопротивления электролита и сопротивления переноса заряда на границе электрод/электролит, и построены зависимости этих величин от времени при комнатной температуре и при 60 °C. Проведено сравнение полученных результатов с аналогичными данными для ячеек со стандартным электролитом (*LMO | 1m $LiPF_6$ в EC/DMC (1:1 по массе) | LMO*).

Для исследования электрохимического поведения LMO в электролите с $LiBF_4$ были собраны полуэлементы с литием - *LMO | $LiBF_4$ в EC/DMC (1:1 по массе) | Li.* Циклирование проводилось при температуре 21 °C при скорости заряда/разряда 0.1C и сравнивалось с аналогичными данными для $LiPF_6$.

1. Cho J., Thackeray M.M. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 10. P. 3577-3581
2. Schmuch R., Wagner R. et al. // Nature Energy. 2018. V. 3. P. 267 – 278.
3. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 5. P. A586-A590.

НАНОСВИТКИ ГИДРОСИЛИКАТА КОБАЛЬТА(II): НА ПУТИ К ОДНОСТЕННОМУ АНАЛОГУ ИМОГОЛИТА

А.А. Красилин, Е.К. Храпова
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021

Ряд гидросиликатных слоёв обладает возможностью самопроизвольного сворачивания благодаря несоответствию размеров металл-кислородного (b_{out}) и кремний-кислородного (b_{in}) подслоёв. Величина этого несоответствия [1] является определяющей для предпочитаемой морфологии в виде одностенных или многостенных нанотрубок и наносвитков, сфероподобных частиц и так далее. Изменение химического состава может быть использовано для контроля над величиной размерного несоответствия и предпочитаемой морфологией.

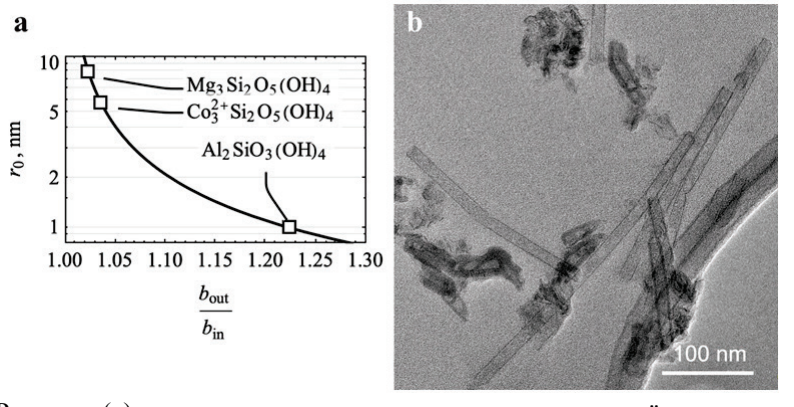


Рисунок. (a) зависимость радиуса механически ненапряжённого слоя от отношения размеров составляющих подслоёв; (b) электронная микрофотография нанотрубок наносвитков состава $Co_3Si_2O_5(OH)_4$ различной морфологии, в том числе двух-стенных.

В докладе рассматриваются результаты гидротермального синтеза и характеризации наносвитков состава $(Mg,Co)_3Si_2O_5(OH)_4$ со структурой хризотила [2]. Замещение Mg^{2+} на Co^{2+} уменьшает радиус механически ненапряжённого слоя (r_0) с 8.8 до 5.7 нм (см. Рисунок), в результате чего удалось получить двух-стенные нанотрубки с выходом

(по числу частиц) около 30% (следует отметить, что для гидросиликата состава $Al_2SiO_3(OH)_4$ со структурой имоголита характерно формирование одностенных нанотрубок с выходом до 100%). Из-за склонности Co^{2+} к окислению для успешного осуществления синтеза требуется как можно более полное удаление кислорода из рабочей зоны, а также из применяемых растворителей. Предполагается, что дальнейшее увеличение выхода тонкостенных нанотрубок может быть достигнуто как за счёт изменения pH гидротермального флюида, так и путём дальнейшей модификации химического состава (введения Fe^{2+}).

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 19-13-00151). Авторы выражают признательность М.А. Воиновой, Д.А. Козлову, Т.П. Масленниковой, В.Л. Уголкову и В.В. Гусарову за помощь и поддержку в исследованиях.

1. Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. // Crystals. 2020. V. 10. P. 654.
2. Храпова Е.К., Козлов Д.А., Красилин А.А. // ЖНХ. 2022. Т. 67, С. 770–781.

ГЛИКОЛЯТ ЦИНКА $Zn(OCH_2CH_2O)$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.Н. Красильников, А.П. Тютюнник, В.П. Жуков,
И.В. Бакланова, О.И. Гырдасова
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

В сообщении представлены новые результаты исследования условий образования, кристаллической структуры, термических, спектральных и оптических свойств гликолята цинка состава $Zn(OCH_2CH_2O)$. Это соединение было синтезировано путем нагревания растворов формиата цинка $Zn(HCOO)_2{\cdot}2H_2O$ в этиленгликоле (А) и в его смеси с дистиллированной водой (В). Кристаллическая структура $Zn(OCH_2CH_2O)$ была изучена методом порошковой рентгеновской дифракции. Показано, что она имеет туннельно-каркасное строение и построена путем зигзагообразного соединения тетрациклов $[Zn_4O_{12}C_8H_{16}]$ с тетраэдрически координированными атомами цинка (ZnO_4). Атомы цинка внутри тетрациклов и сами тетрациклы соединены между собой кислородными мостиками. Комплексные анионы $OCH_2CH_2O^{2-}$ связаны с атомами цинка по хелатному типу. Параметры элементарной ячейки $Zn(OCH_2CH_2O)$: структура тетрагональная, пространственная группа I41/a (88-2), Z = 16, a = b = 11.08673(9) Å, c = 11.5902(1) Å, V = 1424.62(2) $Å^3$. ИК и КР спектры $Zn(OCH_2CH_2O)$ полностью коррелируют с результатами структурного анализа. При УФ-возбуждении возникают спектры люминесценции образцов $Zn(OCH_2CH_2O)$, характеризующиеся максимумами излучения при 460 нм (синяя люминесценция) и 540 нм (желто-зеленая люминесценция) для образцов, синтезированных по методикам (А) и (Б) соответственно. Желто-зеленая люминесценция обусловлена наличием в образце примеси наночастиц оксида цинка размером 10 нм. Для изучения электронной зонной структуры и химической связи в $Zn(OCH_2CH_2O)$ использован метод функционала электронной плотности. Показано, что орбитали 3dZn ковалентно связаны с орбиталями 2pO так, что образуется восьмиугольник, в котором атомы цинка четырех соседних тетраэдров ZnO_4 связаны через вершины. Туннельно-каркасная структура гликолята цинка ставит его в ряд известных металлоорганических соединений, которые рассматриваются как перспективные материалы для функциональных применений, включая хранение и селективную сорбцию газов (CO_2 и H_2), детектирование и разделение молекул (Kr и Xe), ионный обмен, катализ, люминесценцию, умную доставку лекарств.

ФОРМИАТ ВАНАДИЛА $VO(HCOO)_2 \cdot H_2O$ КАК ПРЕКУРСОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО СЕСКВИОКСИДА ВАНАДИЯ

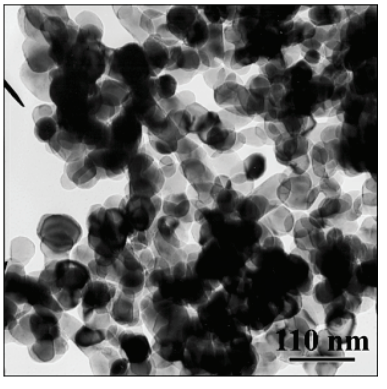
В.Н. Красильников, И.В. Бакланова, О.И. Гырдасова, Е.В. Шалаева, В.П. Жуков, А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Простым двухстадийным способом синтезирован моногидрат формиата ванадила состава $VO(HCOO)_2 \cdot H_2O$. Химическая и структурная идентичность синтезированного соединения подтверждена данными рентгеновской дифракции, термогравиметрии, колебательной и абсорбционной спектроскопии. Установлено, что при нагревании в воде и в этиленгликоле $VO(HCOO)_2 \cdot H_2O$ претерпевает сольвотермические превращения, следствием которых является образование гидроксида и гликолята ванадила:

$$VO(HCOO)_2 \cdot H_2O + H_2O \rightarrow VO(OH)_2 + 2HCOOH\uparrow \quad (1)$$

$$VO(HCOO)_2 \cdot H_2O + HOCH_2CH_2OH \rightarrow VO(OCH_2CH_2O) + 2HCOOH\uparrow + H_2O\uparrow \quad (2)$$

Нагревание $VO(HCOO)_2 \cdot H_2O$ в атмосфере гелия при 650 ^oC приводит к образованию сесквиоксида ванадия, морфология частиц которого показана на Рисунке. Таким образом, с использованием $VO(HCOO)_2 \cdot H_2O$ в качестве прекурсора была решена задача синтеза нанодисперсного сесквиоксида ванадия со средним размером частиц, оцененным по методу Вильямсона-Холла, равным 36 нм. Синтезированный в описанных условиях нанодисперсный V_2O_3, устойчив при хранении в обычных условиях и характеризуется более низкой температурой перехода металл-изолятор по сравнению с микроразмерным. Эффект снижения температуры перехода для нанодисперсного сесквиоксида ванадия согласуется с пониженным значением объема его элементарной ячейки (V = 296.74 Å^3) в сравнении с таковым для микроразмерного V_2O_3 (297.7 Å^3). Основным фактором, влияющим на размер частиц V_2O_3, является температура отжига прекурсора в инертной атмосфере.



ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ОКСИДА КАДМИЯ, ДОПИРОВАННОГО Li, Na, K

В.Н. Красильников[1], И.В. Бакланова[1], В.П. Жуков[1], Т.В. Дьячкова[1], А.П. Тютюнник[1], Б.М. Фоминных[2,3], В.В. Марченков[2,3]
[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
[2]ИФМ УрО РАН им. Михеева, С. Ковалевской, 16, Екатеринбург,620108
[3]УрФУ им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург,620002

Оксид кадмия со структурой каменной соли, являющийся полупроводником n-типа с шириной запрещенной щели E_g ~2.2 эВ, обладает высокой электропроводностью и оптической прозрачностью в видимом диапазоне спектра, что объясняет широкий круг его технологических применений в производстве солнечных элементов, фототранзисторов, фотодиодов, прозрачных тепловых зеркал, ИК-детекторов, фотокатализаторов, газо-сенсорных устройств и термоэлектриков. Важнейшим физическим свойством CdO, как оптически прозрачного полупроводника, имеющим решающее значение для реализации перечисленных выше практических приложений, является ширина запрещенной зоны – мера его прозрачности и фотоактивности. В последние годы большое внимание уделяется разработке методов синтеза CdO с заданными значениями ширины запрещенной зоны, эффекта расширения/сужения которой добиваются путем его допирования другими элементами и варьирования условиями синтеза.

Цель настоящей работы состояла в установлении закономерностей в изменении структуры и свойств CdO, вызванных его допированием щелочными металлами и температурой отжига. В рамках обозначенной цели было исследовано влияние концентрации и типа щелочного металла, а также температуры отжига на электрические, магнитные, оптические и спектральные свойства твердых растворов $Cd_{1-x}M_xO$ (M = Li, Na, K; x = 0.01, 0.025, 0.05, 0.10), синтезированных прекурсорным способом. Прекурсоры состава $Cd_{1-x}M_x(HCOO)_2{\cdot}2H_2O$ для их дегидратации и декарбонизации нагревали на воздухе при 200-400°C. Образовавшиеся в результате этого порошки $Cd_{1-x}M_xO$ перетирали в агатовой ступе и отжигали при температурах 500, 700 и 900°C в течение двух часов. Исследование структуры и свойств $Cd_{1-x}M_xO$ проводили с привлечением методов рентгеновской дифракции, колебательной и абсорбционной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса на ядрах ^{6}Li, ^{7}Li и ^{23}Na. Также исследованы температурные зависимости электросопротивления и намагниченности таблетированных образцов $Cd_{1-x}M_xO$.

МАШИННОЕ ОБУЧЕНИЕ ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.Г. Краснов
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000

Дизайн новых сложнооксидных соединений считается перспективным направлением, поскольку разрабатываемые материалы перспективны в различных областях: фотокатализ, диэлектрика, оптика, электрохимия. В частности, соединения со структурным типом пирохлора могут применяться в вышеуказанных приложениях ввиду вариативности их химического состава, адаптивности структуры к допированию и как следствие получению заданных свойств.

Поиск химического состава соединения с целевыми свойствами, как-то химическими, так и физическими является одной из задач материаловедения. Традиционным в данном подходе считается эксперимент, в ходе которого синтезируют требуемый состав и оценивают его свойства. Популярными в последние десятилетия считаются квантово-химические *ab-initio* расчеты исходя из кристаллического строения и химического состава соединения. В настоящее время активно используется машинное обучение, в рамках которого происходит сбор данных и их трансформация в идеи. В основе машинного обучения лежат три одинаково важных компонента:

1. данные. Собираются всевозможными способами. Чем больше данных, тем эффективней машинное обучение и точнее будущий результат.

2. признаки. Определяют, на каких параметрах строится машинное обучение.

3. алгоритм. Выбор метода машинного обучения (при условии наличия хороших данных) будет влиять на точность, скорость работы и размер готовой модели [1].

В ходе представленной работы был использован набор данных и исходный код, полученный в работе [2] для предсказания величины запрещенной щели, исходя их химического состава соединения. В работу исходного кода были внесены изменения, а именно: протестированы различные алгоритмы классификации и регрессии (Random Forest, Gradient Boosting, Multilayer Perceptron и др.), была проведена оценка качества получаемых результатов по сравнению с

имеющимися данными для различных сложнооксидных соединений (более 150), полученными в ходе DFT расчетов и эксперимента. Версия программы, содержащая оптимальный алгоритм случайного леса представлена в репозитории https://github.com/alexey-krasnov/BandGapPredictor.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект РНФ 22-23-01058).

1. https://sbercloud.ru/ru/warp/blog/machine-learning-about
2. Zhuo. Y, Tehrani M., Brgoch J. // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9. P. 1668-1673.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАК УНИВЕРСАЛЬНЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ ВЕЩЕСТВ С ДОБАВЛЕННОЙ СТОИМОСТЬЮ

Е.Ф. Кривошапкина, А.П. Дмитриева, Ю.Ю. Медведев, К.В. Медведвева, А.А. Клинкова
Национальный исследовательский университет ИТМО, проспект Кронверский, 49, Санкт-Петербург, 197101

Производство химической продукции - энергозатратный процесс, полагающийся в основном на ископаемые источники энергии. Сопутствующие сжиганию топлива выбросы парниковых газов в атмосферу приводят к неконтролируемому изменению климата. Необходимость замены невозобновляемых источников энергии на альтернативные, стимулирует развитие новых технологий, способных уменьшить или использовать избыточные выбросы диоксида углерода. Электрохимические методы являются перспективной альтернативой существующим индустриальным методам синтеза ценных химических соединений, так как они могут опираться на энергию, производимую возобновляемыми источниками (солнечные электростанции, ГЭС, ветряные электростанции и др.), и преобразовывать ее в более стабильную и транспортабельную форму – энергию химических связей.

Несмотря на значительные успехи электроорганического синтеза, эта область все еще находится на начальном уровне развития с точки зрения использования эффективных и селективных катализаторов процессов. Так, например, до сих пор не получены оптимальные методы синтеза наноструктурированных катализаторов для ряда электрохимических процессов. Наноструктурированные электрокатализаторы могут не только положительно повлиять на селективность уже использующихся в промышленности процессов и их энергетику, но и способствовать внедрению новых перспективных процессов в практику. Таким образом, важным направлением исследовательской деятельности является разработка эффективных электрокатализаторов для катодного генерирования реакционноспособных интермедиатов с их последующим использованием в промышленно важных реакциях сочетания, кросс-сочетания и присоединения по кратным и C=O связям.

В рамках работы реализуются проекты высокоселективного электроорганического синтеза α-аминокислот, применяемых в фармацевтической промышленности; электрохимической переработки

продуктов пиролиза биомассы с получением веществ с добавленной стоимостью, а также катодный синтез димерных молекул, сопряженный с экологически безопасными процессами окисления в водных средах, такими как реакция образования кислорода (OER) или электроокисление мочевины (UOR). В перспективе успешного определения оптимального эффективного и селективного катализатора данные типы процессов могут стать достойной энерго- и ресурсоэффективной альтернативой существующим методам промышленного синтеза индустриально значимых веществ и способствовать глобальному переходу химической отрасли производства к экономике замкнутого цикла.

Выполнение проектов осуществляется при грантовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10165).

ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ (MOCVD)

В.В. Крисюк, С. Уркасым кызы, И.П. Асанов, И.В. Корольков, А.Е. Тургамбаева
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Литий-содержащие материалы являются ключевыми компонентами тонкопленочных литиевых микробатарей (thin film lithium batteries, TFLBs). Получение TFLBs методом химического осаждения из газовой фазы в значительной степени сдерживается скудным набором подходящих литиевых исходных соединений (прекурсоров). В работе представлены предварительные результаты по получению и исследованию состава пленок, полученных химическим осаждением из газовой фазы (metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD) из новых летучих комплексов лития с органическими лигандами. Структура и термические свойства этих MOCVD прекурсоров описаны в работе [1].

Впервые методом MOCVD получены пленки металлического лития. Также впервые из гетерометаллических прекурсоров указанным методом получены пленки смешанных оксидов циркония-кремния-лития и пленки кобальтата лития.

Литий-содержащие пленки получены в кварцевом реакторе с горячими стенками при пониженном давлении. Кислород и аргон использовались в качестве газа-реагента и газа-носителя, соответственно. Использовали подложки Si(100), SiO_2 и Pt/Si. Предварительные результаты обсуждаются для пленок, полученных при температурах 500 и 600°C. Состав и строение полученных пленок изучены методами РФА, РФЭС, СЭМ и КР.

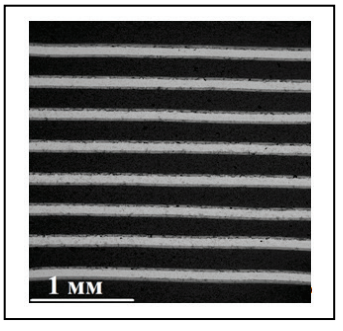
Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-01034).

1. Krisyuk V.V., Urkasym kyzy S., Sukhikh A.S., Turgambaeva A.E. // J. Mol. Struct. 2022. V. 1266. P. 133500.

ЛАМИНИРОВАННЫЕ МЕТАЛЛ-КЕРАМИЧЕСКИЕ $Ti_3Al(Si)C_2$/Nb КОМПОЗИТЫ

Д.Г. Кроткевич, Е.Б. Кашкаров, М.С. Сыртанов
НИ ТПУ, просп. Ленина, 30, Томск, 634050

MAX-фазы представляют собой уникальный класс материалов, сочетающий в себе свойства керамик и металлов, представленные общей формулой $M_{n+1}AX_n$, где n изменяется от 1 до 3, M – переходный металл, A – элемент группы A, X – углерод, азот или бор [1]. Материалы на основе MAX-фаз электро- и теплопроводны, обрабатываются резанием, имеют высокую трещиностойкость и термостойкость. В тоже время как керамика они имеют низкую плотность, обладают высокими модулями упругости, жаростойкостью и жаропрочностью, коррозионной стойкостью [2]. Тем не менее, свойства MAX-фаз могут варьироваться в зависимости от элементов из которых они образованы. Путем сочетания различных MAX-фаз и других материалов, например, металлов, возможно создавать различные функциональные материалы с повышенными механическими и коррозионными свойствами.



В данной работе рассматривается новый подход по созданию ламинированных металл-керамических материалов на основе $Ti_3Al(Si)C_2$ и Nb. Рассматриваемый подход заключается в использовании прекерамических бумаг с порошковым наполнителем [3] и металлических фольг, с последующим их спеканием. Использование прекерамических бумаг позволяет осуществлять послойный контроль структуры и химического состава, что в свою очередь позволяет создавать различные функциональные материалы с заданной архитектурой.

Путем различной укладки листов прекерамической бумаги были подготовлены три типа композитов с различной архитектурой. Спекание композитов проводилось в искровой плазме при температуре 1250°C, давлении 50 МПа и выдержкой 5 мин. Была исследована микроструктура композитов, фазовый состав, а также механические характеристики такие как предел прочности на изгиб и твердость.

По результатам исследования фазового состава было установлено, что полученные композиты имеют отчетливую слоистую структуру, при этом граница раздела металл/керамика характеризуется наличием диффузионной зоны со сложной структурой толщиной ~15 мкм. Прочность на изгиб в зависимости от архитектуры композита варьировалась от 330 до 430 МПа при этом относительная деформация варьировалась от 0,5% до 1,8%. Твердость керамических слоев составила 13,5 ГПа, металлических – 0,9 ГПа.

Таким образом, в работе показана возможность изготовления металл-керамических композитов $Nb/Ti_3Al(Si)C_2$ путем спекания прекерамических бумаг и металлических фольг.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-1048.2022.4

1. Barsoum M. W. // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201-281.
2. Smialek J. L. // Metall. Mater. Trans. 2018. V. 49. P. 782-792.
3. Dermeik B. et al. // Adv. Eng. Mater. 2019. V. 21. P. 1900180.

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ГОЛОГРАФИЯ ДЛЯ 3D-ВИЗУАЛИЗАЦИИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

М.В. Кузнецов[1], И.И. Огородников[1], Л.В. Яшина[2], Д.Ю. Усачев[3]
[1]*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская 91*
[2]*Химический факультет, Московский Государственный Университет, 119991, Москва, Ленинские горки, 1/3*
[3]*Санкт-Петербургский государственный университет, 7/9, Университетская наб., Санкт-Петербург, 199034, Россия*

Фотоэлектронная дифракция (XPD) и голография (XPH) - это мощные методы, ориентированные на изучение атомной структуры поверхности твердых тел. Глубина анализа данных методов составляет единицы нанометров, что позволяет характеризовать позиции атомов, расположенных как на поверхности, так и под поверхностью. Замечательной особенностью XPD и XPH является их чувствительность к сорту исследуемых атомов, а в случае высокого энергетического разрешения, выделенным химическим формам изучаемых элементов. Последние разработки XPD и XPH особенно впечатляют, когда их применяют к 2D-материалам: слоистым халькогенидам, легированному графену, буферным слоям, адсорбатам и т.д. В настоящем сообщении мы обсуждаем современное состояние методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии, суммируем достижения в изучении различных поверхностных структур и интерфейсов.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДЕАЛЛОИНГ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.П. Кулик, Д.А. Роженцев, Л.В. Ситников, Н.К. Ткачев, Н.И. Шуров
ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990

Электрохимический деаллоинг или селективное анодное растворение сплавов является перспективным методом получения нанопористых металлов [1]. Металлы с развитой открытой пористостью весьма перспективны в качестве электродных материалов в разнообразных электрохимических устройствах (химических источниках тока, суперконденсаторов, топливных элементов), для биохимических исследований в медицине, а также гетерогенном катализе. Огромный интерес к нанопористым металлам обусловлен относительной простотой их получения с использованием процессов коррозии сплавов содержащих получаемый металл и более электроактивный – жертвенный. Нанопористые макроскопические тела, полученные в результате деаллоинга, имеют взаимно-непрерывную структуру сети лигаментов (связок) и пор с четко выраженным характерным размером, который может варьироваться от нескольких нанометров до нескольких микрон. Отношение поверхности к объему чрезвычайно велико, а открытая пористость обеспечивает транспортные пути для управления состоянием поверхности под действием электрического или химического потенциала.

Работы, посвященные изучению возможностей электрохимического деаллоинга в расплавленных солях при повышенных температурах, появились совсем недавно. В докладе будет представлен обзор результатов, полученных в ИВТЭ УрО РАН по электрохимическому деаллоингу для таких сплавов как Ag-Zn [2], Cu-Zn, Ag-Pd, Ag-Au-Pd [3], Pd-In [4] и Fe-Mn [5] в расплавленных хлоридных эвтектиках щелочных металлов, а также в глубоких эвтектических растворителях. Описываются результаты исследований структуры, сканирующей электронной микроскопии, электрохимических характеристик, предварительные данные по катализу.

В качестве примера на Рис. 1 показаны результаты по наноструктуре состоящей из смеси соединений Pd_2In и Pd_3In, которая была получена гальваностатическим деаллоингом интерметаллида эквиатомного состава PdIn [4].

Несмотря на разнообразие свойств исходных сплавов (интерметаллиды, твердые растворы), деаллоинг в расплавленных солях во всех рассмотренных нами случаях приводил к формированию пористых структур. Избирательность процесса выше при потенциостатическом электролизе, однако гальваностатика имеет преимущество скорости. Наноразмерные пористые материалы (порядка 100 нм) получаются при температурах ниже или вблизи температуры начала рекристаллизации исследуемого металла.

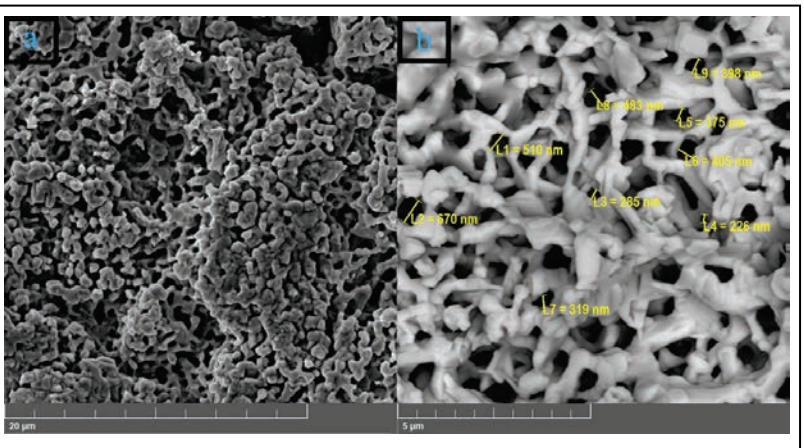


Рисунок 1. Электронная фотография образца PdIn после анодного растворения в NaCl-KCl-CsCl при 600ºC и 30 мА/см^2 в течение 40 минут: (a) ×8000 (b) ×20000.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-23-20073) и РФФИ (проект № 20-03-00267а).

1. Weissmüller J., Sieradzki K. // MRS Bull. 2018. P. 14.
2. Kulik N.P., Shurov N.I., Tkachev N.K. // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. P. 596.
3. Ситников Л.В. и др. // Расплавы. 2021. С. 592.
4. Rozhentsev D.A., Shurov N.I., Tkachev N.K. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 16720.
5. Rozhentsev D.A., Tkachev N.K. // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. P. 0601504.

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА - МЕМБРАННОЕ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ. ВЭС И 2D-ПЕНТАГОНАЛЬНЫЕ СПЛАВЫ

Э.Д. Курбанова, В.А. Полухин
ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

Получение сверхчистого водорода является первым шагом в развитии высокотехнологичных областей, водородной энергетики, создании спин-поляризованных материалов и высокоэффективных водородных электрогенераторов [1,2]. В настоящее время используются разнообразные методы получения, очистки водорода и его хранения. Анализируются процессы мембранного выделения водорода с использованием разных типов дисперсных фаз, аморфных, нанокристаллических, а также кристаллических сплавов с особой дуплексной структурой, определяющих свойства мембран – высокой проницаемости, интенсивной диффузии, термостабильности, износостойкости, в сочетании со стойкостью к процессам гидридообразования и развития охрупчивания. Блокирование процессов гидридообразований достигнуто формированием в мембранах дуплексных и тройных матричных структур, в которых возможно содержание одновременно аморфных, нано- и квазикристалличеких дисперсных фаз. Из элементов 5-й группы и переходных металлов (Cu, Ni, Fe, V, Nb, Ta+Zr, Ti, W, Mo с легирующими добавками Ti и Ta) производятся и исследуются сплавы различных составов, а также перспективны и пятикомпонентные ВЭС ($Fe_{0.2}Cr_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}$, $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}V_{0.2}Co_{0.2}$ и $Zr_{0.2}Ti_{0.2}Ta_{0.2}V_{0.2}Co_{0.2}$, которые показали отличную термостабильность, пластичность и диффузионную проницаемость водорода при их эксплуатации в качестве мембранных сплавов [3].

В настоящее время активно разрабатываются и новые электрокатализаторы выделения водорода с применением высокопроизводительного синтеза и высокопроизводительного скрининга в широком диапазоне сложных по составу пятикомпонентных сплавов ВЭС. А с применением метода нейронных сетей возможно подобрать наиболе приемлемые пятикомпонентные составы [4] в качестве электрокатализаторов реакции выделения водорода (ВВР). Так при сочетании методов высокопроизводительного синтеза и высокопроизводительного скрининга для изучения широкого

диапазона составов сложных по составу твердых растворов (CCSS) этими же авторами представлены, как перспективные 349 композиций на основе элементов Co-Cr-Fe-Mo-Ni с выбранным составом с более высокой активностью $Co_{56}Cr_8Fe_{19}Mo_7Ni_{10}$, чем с недавно созданным с другим составом $Co_{35}Cr_{15}Fe_{20}Mo_{10}Ni_{20}$ [5].

Также в поисках материалов для возобновляемых источниках энергии и защите окружающей среды был получен пентагональный 2D-слоистый дихалькогенид благородных переходных металлов фотокатализатор $PdSe_2$, обладающий высокой стабильностью и новыми свойствами. Действительно, 2D-пентагональные фотокатализаторы считаются наиболее перспективным подходом с аккумуляцией солнечной энергии. Были проведены исследования электронных и оптических свойств монослоя $PdSe_2$ с применением теории функционала плотности (DFT). Результаты показывают, что монослой $PdSe_2$ проявляет анизотропные оптические, электронные и механические свойства в плоскости из-за низкой степени симметрии решетки. Кроме того, получены подходящие положения полосовой щели и края полосы, что приводит к высокой эффективности преобразования солнечной энергии в водород (STH) до 12,59%. Используя неадиабатическую молекулярную динамику (NA-MD) в сочетании с зависящей от времени DFT (TD-DFT), мы оцениваем временную шкалу времени рекомбинации электрон-дырка. По сравнению с обычными монослойными материалами, монослой $PdSe_2$ демонстрирует чрезвычайно медленный процесс электронно-дырочной рекомбинации, с временной шкалой порядка 1,9 нс. Наши результаты позволяют сделать вывод, что монослойный $PdSe_2$ является перспективным кандидатом для дальнейшего применения в области расщепления воды.

Также хорошо водород выделяется в 2D-пентагональных сплавах в узлах решеток с атомами Pd, так и атомами Se на плоскостях пентагональных листов. Также изучается активность других реакций, выделения кислорода, его восстановление на пентагональных листах. Показано также в работе [6], что и 2D-пентагональный-$SiAs_2$ может быть использован для расщепления воды одновременно (на одном катализаторе!) как реакций выделения Pв-H_2, так и Pв-O_2 при внешнем напряжении 1,47 эВ [6]. А с применением 2D-пентагонального-TiP катализатора реализовалась реакция восстановления соединения NH_3 при внешнем напряжении 0,72 В [7] – со связыванием азота с водородом при расщеплении воды (на водород и кислород).

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий (тема 122013100200-2).

1. Полухин В.А., Сидоров Н.И., Курбанова Э.Д., Белякова Р.М. // Расплавы. 2022. № 2. С. 152–171.
2. Белякова Р.М., Курбанова Э.Д., Сидоров Н.И., Полухин В.А. // Расплавы. 2022. № 2. С. 124–140.
3. Сидоров Н.И., Эстемирова С.Х., Курбанова Э.Д., Полухин В.А // Расплавы. 2022. № 2. С. 196–210.
4. Schumacher S., Baha S., Savan A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2022. V. 10. P. 9981-9987.
5. McKay F., Fang Y., Kizilkaya O. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. P. 17008.
6. Zheng K., Cui H., Luo H. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 11980-11987.
7. Ying Y., Fan K., Luo X., Huang H. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 11444-11451.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КА\ТКА И СЕНСОРНОГО ОТКЛИКА В ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ОУНТ И КА\ТКА

С.А. Лаврухина, В.И. Сысоев, А.Д. Федоренко, Г.И. Семушкина, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

Загрязнение воздуха из-за бурно развивающейся промышленности и разрастания мегаполисов в настоящее время носит колоссальный характер. Одним из основных загрязнителей воздуха является диоксид азота (NO_2), 90% которого образуется при сжигании различных видов топлива при работе автотранспорта, тепловых электростанций (ТЭС), промышленных предприятий. Тажке он может образовываться из оксида азота (NO) в ходе фотохимической реакции при восходе солнца. В этой связи разработка сенсоров для раннего обнаружения диоксида азота в воздухе имеет огромную роль. Широко исследуются различные газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок (УНТ) для обнаружения токсичных газов с высокой селективностью, таких как NO_2, NH_3, H_2S, органический пар и т. д., позволяющие получить отклик при комнатной температуре, благодаря быстрому отклику, большой абсорбционной способности и устойчивости к окружающей среде [1-4].

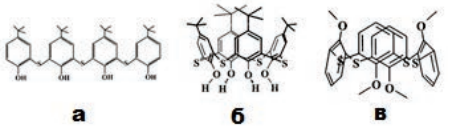
УНТ обладают превосходными электрическими свойствами, которые позволяют разрабатывать микроэлектронику с низким энергопотреблением, а одномерная геометрия позволяет разрабатывать массив датчиков высокой плотности в ограниченном пространстве. В то же время химическая функционализация или образование гетеропереходов с другим материалами улучшает сенсорные свойства УНТ [5-8]. Каликсарены (КА) являются молекулярными рецепторами, обладающими гидрофобной и гидрофильной полостями способными инкапсулировать газовые молекулы. Легкость функционализации верхнего либо нижнего ободов КА позволяет создать рецептор с заданными свойствами для определенного аналита [9]. Однако низкая электропроводность КА является основным препятствием для создания хеморезистивного сенсора только лишь на его основе. В этой связи перспективным является использование гибридного материала на основе ОУНТ и КА\ТКА для создания высокоэффективного сенсора, работающего при комнатной температуре.

Параметры сенсорного отклика во многом определяются характером взаимодействия анализируемого газа с чувствительным

слоем сенсора. Формирование гибридных структур на основе тонких пленок (графен, углеродные нанотрубки), выступающих в качестве носителя, и нанесенных на их поверхность КА или ТКА может быть связано со значительным изменением электронной структуры как самой пленки, так и КА/ТКА, что в свою очередь может привести к изменению рецепторных и селективных свойств. Таким образом, необходимой информацией для разработки новых сенсоров является обнаружение взаимосвязи геометрической и электронной структур чувствительного слоя с параметрами сенсорного отклика для предсказания рецепторных и селективных свойств молекул КА.

В данной работе проведено изучение электронной структуры КА\ТКА высоко характеристичными и эффективными методами рентгеновской фотоэлектронной (РФЭС), рентгеновской эмиссионной (РЭС) и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XANES) в совокупности с методами квантовой химии. В данной работе изучены особенности электронной структуры молекул КА и ТКА, а также влияние конформации молекул на электронную структуру ТКА конформации конус и 1,3-альтернат и его ациклический аналог (Рис.), с использованием рентгеновских эмиссионных $OK_{\alpha1,2}$–спектров и К-краев поглощения углерода. Для интерпретации экспериментальных спектров были проведены квантово-химические расчеты в программном комплексе ADF методом DFT XANES спектров углерода в основном состоянии молекул и модели Z+1, РЭС спектров для основного состояния с использованием функционала SAOP [10], обеспечивающего правильное асимптотическое поведение. В программе Orca 4.2.1 был выполнен расчет по методу Фукуи для определения наиболее предпочтительных мест электрофильной и нуклеофильной атак. На основании полученных экспериментальных и теоретических данных изучены состав и энергетическое положение ВЗМО и НСМО молекул, определены возможные донорные и акцепторные центры. Теоретически изучено взаимодействия молекул КА\ТКА с донорными (NH_3) и акцепторными (NO_2) газовыми молекулами, а также рассчитана энергия адсорбции. Проведено сопоставление рецепторных, селективных и сенсорных свойств с электронной структурой изучаемых соединений. Была

Рисунок . Ациклическая молекула (а), ТКА конформации конус (б) и 1,3-альтернат (в).



разработана и оптимизирована методика синтеза гибридного материала на основе однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и КА\ТКА. Экспериментально изучены сенсорные отклики гибридных материалов по отношению к электрон-донорным и акцепторным молекулам.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-73-00229).

1. Evans G.P., Buckley D.J., Skipper N.T. et al. // RSC Adv. 2014. P. 51395–51403.
2. Rigoni F., Tognolini S., Borghetti P. et al. // Analyst. 2013. V. 138. P. 7392–7399.
3. Chaste J., Eichler A., Moser J. et al. // Nat. Nanotechnol. 2012. №7. P. 301–304.
4. Vichchulada P., Zhang Q., Lay M.D. // Analyst 2007. V.132. P. 719–723.
5. Ellis J. E., Star A. // Chem. Plus. Chem. 2016. V.81. P. 1248−1265.
6. Dai M. J., Zhao L.P., Gao H.Y. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9, №10. P. 8919−8928.
7. Seekaew Y., Wisitsoraat A., Phokharatkul D. et al. // Sens. Actuators B. 2019. V. 279. P. 69−78.
8. Liu S.F., Moh L.C.H., Swager T.M. et al. // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 3560−3563.
9. Gutsche C.D. Calixarenes Revisited. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1998.
10. Gritsenko O.V., Schipper P.R.T., Baerends E. // J. Chem. Phys. Lett. 1999. V. 302. P. 199.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ОКИСЛЕННОГО НИТРИДА БОРА

К.В. Ларионов, Л.А. Варламова, Л.Ю. Сорокина
НИТУ «МИСиС», Ленинский пр-кт, д. 4, Москва, 119049

До сих пор нет единой модели процессов окисления нитрида бора. Если в случае листа графена окисление происходит за счет сорбции кислорода на поверхность в той или иной форме, то для нитрида бора более характерно и широко известно встраивание кислорода в решетку в позицию азота [1,2]. Однако в ряде работ [3,4] обнаружено, что при сорбции молекулярного кислорода на поверхность нитрида бора кислород не диссоциирует, а связывается с листом нитрида бора в виде пероксидной группы.

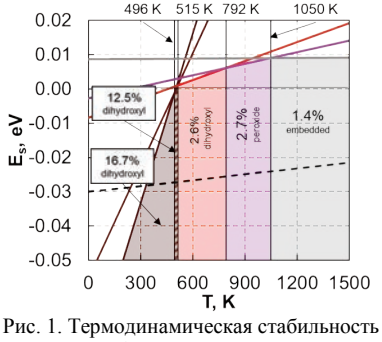


Рис. 1. Термодинамическая стабильность окисленных форм нитрида бора в присутствии источника водорода

В данной работе мы рассмотрели различные варианты модификации *h*-BN кислородом и оценили их стабильность, в зависимости от температуры. Показано, что при наличии водорода кислород преимущественно осаждается в виде OH- групп. Такая структура стабильна до достижения высоких температур, а после происходит интеркаляция кислорода в решетку нитрида бора. Показано, что в случае встраивания кислорода в подрешетку азота в *h*-BN материал приобретает магнитные свойства и становится (при больших концентрациях кислорода) металлическим. Посторонние атомы, адсорбирующиеся при низком покрытии или обменивающиеся с атомами B или N, приводят к возникновению примесных уровней.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-10411).

1. Simonov K.A. et al. // Surf. Sci. 2012. V. 606. № 3. P. 564–570.
2. Vinogradov N.A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 19. P. 9568–9577.
3. Späth F. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 33. P. 18141–18146.
4. Lyalin A. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 41. P. 21359–21370.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

И.А. Леонидов[1], Е.И. Константинова[1], А.А. Марков[1], М.А. Рыжков[1,2], А.В. Чукин[2]

[1]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108*
[2]*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*

В докладе представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств новых манганитов $Ca_{1-x}Sr_xMn_{1-y}V_yO_{3-\delta}$. Изучены особенности их перовскитоподобной структуры. Определены температурные и концентрационные границы существования различных структурных модификаций исследуемых соединений. Проведено изучение электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S) и теплопроводности (к) в зависимости от температуры, концентрации ионов Mn^{3+}, образующихся при замещении ионов Mn^{4+} ионами V^{5+} и при образовании вакансий (δ) в кислородной подрешётке. Металлоподобный ход зависимостей $S(T)$ и $\sigma(T)$ с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов Mn^{3+} при их диспропорционировании: $2Mn^{3+} = Mn^{2+} + Mn^{4+}$. На основе теоретического анализа экспериментальных зависимостей $S(T)$ и $\sigma(T)$ рассчитаны температурные зависимости констант равновесия реакции диспропорционирования, концентраций и подвижности носителей заряда. Для корректного анализа электронных перескоков и расчёта коэффициента Зеебека в электронно-допированных манганитах необходимо учитывать спиновое состояние ионов Mn^{4+}. Показано, что увеличение концентрации Ян-Теллеровсих ионов Mn^{3+} приводит к увеличению энтальпии диспропорционирования.

Более высокая электропроводность n-типа в $Sr_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{1-y}V_yO_{3-\delta}$, чем в других кубических оксидах на основе манганитов $(Ca,Sr)MnO_3$, объясняется уменьшением искажения октаэдров MnO_6. Наибольшие значения безразмерной добротности $ZT(=S^2\sigma T/\kappa)$ достигаются в составе $Sr_{0.75}Ca_{0.25}Mn_{0.95}V_{0.05}O_{3-\delta}$. Значения подвижности поляронов варьируются в интервале 0.2 – 0.8 $см^2В^{-1}с^{-1}$ и согласуются с моделью адиабатических поляронов малого радиуса.

ПЕРЕНОС ИОНОВ НАТРИЯ В ДВОЙНОМ ВАНАДАТЕ $Na_3Yb(VO_4)_2$

О.Н. Леонидова, В.М. Разгуляева, И.А. Леонидов
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Двойной ванадат $Na_3Yb(VO_4)_2$ относится к семейству оксидов $M_3MeX_2O_8$ (M – щелочной металл, Me – Fe, Bi, Sc, Y, РЗЭ, X – P, V, As) с глазеритоподобной структурой, как у природного минерала $K_3Na(SO_4)_2$ [1]. В структуре $Na_3Me(VO_4)_2$ имеются изолированные друг от друга ванадиевые тетраэдры VO_4, между которыми размещаются катионы Yb^{3+} и Na^+. Наличие в такой структуре междоузлий между позициями натрия способствует миграции ионов Na^+ [2].

Ванадат $Na_3Yb(VO_4)_2$, полученный методом твердофазного синтеза, при комнатной температуре имел моноклинную структуру (пространственная группа $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки a=5.492 Å, b=9.696 Å, c=7.209 Å и β=93.25°.

Температурная зависимость электропроводности ванадата $Na_3Yb(VO_4)_2$ имеет активационный характер. Резкое повышение электропроводности около 915°C обусловлено фазовым переходом из моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$) в тригональную (пр. гр. $P\bar{3}m$) структуру типа глазерита [1]. Энергия активации электропроводности до и после фазового перехода примерно одинакова и составляет 0.8 эВ. Фазовый переход является причиной скачков на температурных зависимостях относительного удлинения и коэффициента термического расширения. Так как полиэдры NaO_n в моноклинной структуре связаны между собой обширными междоузлиями, становится возможным перенос ионов Na^+ по междоузельному механизму. В структуре глазерита натриевые полиэдры соединены между собой прямоугольными гранями, поэтому электропроводность в результате фазового перехода и расширения решетки увеличивается примерно в два раза. Униполярный перенос ионов натрия подтвержден измерениями чисел переноса методом Тубандта.

1. Vlasse M., Parent C., Salmon R. et al. // J. Solid State Chem. 1980. V. 35. P. 318–324.
2. Леонидова О.Н., Леонидов И.А., Патракеев М.В., Самигуллина Р.Ф. // ЖНХ 2022. Т. 67. № 6. С. 693–697.

ФОРМИРОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА, СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗЫ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА В СИСТЕМЕ Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O)

М.С. Ломакин[1,2], О.В. Проскурина[1,3]
[1]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, Россия, 194021*
[2]*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, Россия, 197022*
[3]*СПбГТИ(ТУ), Московский просп., 26, Санкт-Петербург, Россия, 190013*

Среди перспективных для исследования объектов в науке о материалах следует выделить сложные оксидные фазы переменного состава со структурой пирохлора. Наиболее активно в настоящее время изучаются тройные пирохлоры, содержащие *d*-элементы, поскольку гибкость кристаллической структуры, состоящей из двух взаимопроникающих подрешеток - A_2O' и B_2O_6, позволяет в заметных пределах менять качественный и количественный состав фазы. Это определяет появление широкого спектра физико-химических свойств, изменять которые можно не только варьируя состав фаз, но и способ их синтеза.

На сегодняшний момент научная литература, посвященная изучению процессов синтеза и структурных особенностей сложной оксидной фазы переменного состава со структурой кубического пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3, практически отсутствует, несмотря на потенциальную возможность реализации широкого круга функциональных свойств в этом соединении, благодаря, в частности, наличию в структуре *d*-элементов. В связи с этим актуальной представляется задача исследования процессов синтеза наночастиц и нанокомпозитов на основе фазы со структурой пирохлора в представленной выше оксидной системе с контролируемыми составом, структурой, размерными и морфологическими параметрами.

Впервые фаза со структурой пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O) была получена и структурно охарактеризована в работе [1] в составе сложных композиционных материалов. Получение композитов производилось методом гидротермального синтеза, методика которого сохранялась и в последующих работах авторов [2-4]. В работе [1] было установлено, что фаза со структурой

пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O) имеет широкую область гомогенности вдоль линии постоянного мольного отношения Bi/Fe ≈ 1.4 (0.40 < Bi/W < 0.96), а также является неустойчивой при повышенных температурах и начинает разлагаться при температуре около 680 ºС с образованием фаз $Bi_2W_2O_9$ и $BiFeWO_6$. Дальнейшие работы авторов показали, что фаза пирохлора в исследуемой системе не образуется методом твердофазного синтеза из простых оксидов, то есть, по всей видимости, молекулы воды принимают участие в фазовом равновесии, однако зафиксировать их в структуре фазы пирохлора ни рентгеновскими, ни термическими методами анализа пока не удалось. На сегодняшний день получить фазу пирохлора в исследуемой оксидной системе удалось только в гидротермальных условиях, причём было показано, что она формируется уже при температуре 90 °С.

Работа [2] посвящена изучению влияния pH гидротермального флюида на формирование фазы со структурой пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O). Показано, что в водно-солевой системе, содержащей все три элемента (Bi^{3+}, Fe^{3+} и W^{6+}), получить фазу пирохлора методом гидротермального синтеза с составом, заданным по синтезу, возможно только при значениях pH гидротермального флюида в области 2-5. Установлено, что значение pH гидротермального флюида заметно сказывается как на размере кристаллитов фазы пирохлора, так и на размере состоящих из них агрегатов. При pH ~5 размер кристаллитов и частиц фазы пирохлора наибольший при прочих равных условиях синтеза, причём частицы в этом случае принимают форму октаэдра.

В работе [3] было исследовано формирование фазы со структурой пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O) в условиях гидротермально-микроволнового синтеза. Установлено, что формирование и рост кристаллов фазы пирохлора происходит очень быстро, а именно, при продолжительности изотермической (180°С) выдержки (скорость нагрева – 180°С/мин) суспензии аморфного прекурсора в 1 сек средний размер кристаллитов (оцененный графическим методом Вильямсона–Холла), уже составляет 270(20) нм, возрастая до ~600 нм при увеличении продолжительности изотермической выдержки до 5 мин. Установлено, что в синтезированных образцах частицы относительно небольших размеров, сопоставимых со средним размером кристаллитов, являются преимущественно монокристаллическими, что следует из данных по исследованию таких частиц методом просвечивающей электронной микроскопии. Напротив, более крупные частицы, размер которых сопоставим со средним размером частиц и превосходит его, видимо,

преимущественно являются агрегатами, состоящими из нескольких кристаллитов.

Работа [4] посвящена изучению кристаллохимической структуры и оптических свойств фазы пирохлора в системе Bi_2O_3–Fe_2O_3–WO_3–(H_2O). В результате уточнения структурных параметров фазы пирохлора методом Ритфельда было установлено, что полученная фаза пирохлора имеет дефектную структуру, в которой наблюдается смещение координат висмута с позиции Вайкоффа (ПВ) 16*d* на позицию 96*g*, малая степень заселённости ПВ 96*g* висмутом и ПВ 8*b* кислородом, а также присутствие части железа в структуре пирохлора на позиции висмута. В результате математической обработки исходных мёссбауэровских спектров установлено, что полученная фаза пирохлора не имеет магнитного упорядочения, поскольку на мёссбауэровском спектре видна только дублетная составляющая. Железо преимущественно располагается в подрешётке вольфрама и имеет разупорядоченное окружение первой координационной сферы, т.е. большое число ближних порядков. Значения ширины запрещённой зоны полученных образцов для прямых разрешенных электронных переходов, определённые по методу Тауца, составляют ~ 2.2-2.4 эВ, что позволяет характеризовать эти материалы как широкозонные полупроводники.

Авторы выражают глубокую признательность чл.-корр. РАН В.В. Гусарову за ценные замечания и советы при обсуждении результатов исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-63-47016).

1. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Danilovich D.P. et al. // J. Solid State Chem. 2020. V. 282. P. 121064.

2. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Gusarov V.V. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2020. V. 11, № 2. P. 246–251.

3. Ломакин М.С., Проскурина О.В., Левин А.А. и др. // ЖНХ. 2022. Т. 67, № 6. С. 750–760.

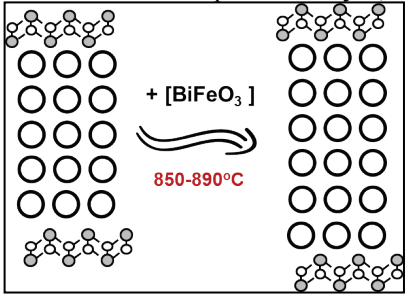
4. Lomakin M.S., Proskurina O.V., Sergeev A.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 889. P. 161598.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ФАЗ АУРИВИЛЛИУСА

Н.А. Ломанова [1], М.В. Томкович [1], А.В. Осипов[2], В.Л. Уголков [2], С.Г. Ястребов,[1] В.Г. Семенов [3], И.В. Плешаков [1], М.П. Волков [1]
[1]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021*
[2]*ИХС им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034*
[3]*СПбГУ, Университетская наб., 7–9, Санкт-Петербург, 199034*

Соединения с общей формулой $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ обладают слоистой перовскитоподобной структурой типа фаз Ауривиллиуса [1]. Элементарная ячейка этих соединений представляет собой чередование флюоритоподобных слоев $\{(Bi_2O_2)^{2+}\}_\infty$ и перовскитоподобных блоков $\{(Bi_{m-1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+1})^{2-}\}_\infty$ на основе $BiFeO_3$ (величина m – число слоев в блоке). Нано- и макрокристаллические материалы на основе многослойных фаз (m>7) перспективны как мультиферроики вблизи комнатой температуры.

Для синтеза материалов использовали два метода: термическое разложение соосажденной смеси гидроксидов и метод твердофазных химических реакций. В первом случае в качестве реагентов использовали нитраты висмута, железа и изопропоксид титана, во втором случае - простые оксиды. Подробно методики синтеза описаны в работах [2, 3]. Характеризация образцов выполнена методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа, рамановской спектроскопии и синхронного термического анализа. Магнитные характеристики полученных материалов исследованы методами мёссбауэровской спектроскопии и магнитометрии.



Изучены процессы формирования нано- и макрокристаллических материалов на основе $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ с m>5. Определено, что при синтезе из соосажденной композиции образование нанокристаллов фаз

Ауривиллиуса начинается при 450°С, коррелирующей с плавлением поверхностной (неавтономной) фазы на основе оксида висмута [4]. При температурах 850-890°С получены нанокристаллы со средним размером менее 100 нм.

Определено, что механизм формирования многослойных соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ (с m>5) является поэтапным, что отличает его от одностадийного процесса получения малослойных фаз Ауривиллиуса. По данным мёссбауэровской спектроскопии установлено, что данные различия коррелируют с изменением характера распределения ионов Fe^{3+} между наружными и внутренними слоями перовскитоподобного блока этих соединений [5].

На основании совместных данных структурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии определено, что при m>5 изменяется строение внутренних слоев перовскитоподобного блока, делающее этот блок более близким по строению к перовскитоподобному $BiFeO_3$. Значительное содержание ортоферрита висмута в структуре многослойных фаз Ауривиллиуса уменьшает их устойчивость [6].

На спектрах комбинационного рассеяния синтезированных образцов выделяются полосы, которые хорошо согласуются с известными из литературы [7] положениями максимумов рамановских полос моды E ортоферрита висмута $BiFeO_3$ (пр. гр. R3c). Это может свидетельствовать о локальности спектра рамановского рассеяния элементами структуры $BiFeO_3$, входящего в состав перовскитоподобного блока фаз Ауривиллиуса.

По данным магнитометрии определено, что для нано- и макрокристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ характерно упорядочивание антиферромагнитного типа и существование ненулевой намагниченности. В магнитоупорядоченном состоянии многослойных соединений реализуется антиферромагнитное обменное взаимодействие с возможным образованием слабого ферромагнетика. Определено, что при m≥7 можно ожидать существование магнитного порядка при комнатной температуре [8, 9].

Авторы благодарят член-корр. РАН, доктора химических наук Виктора Владимировича Гусарова за неоценимую помощь в работе, обсуждение результатов и научную дискуссию.

1. Aurrivillius B. // Ark. Kemi. 1949. Bd 1. H.1. S. 463–471.
2. Ломанова Н.А. // ЖНХ. 2022. Т. 67. № 6. С. 665 - 677.

3. Ломанова Н. А., Томкович М. В., Осипов А. В. и др. // ЖНХ. 2021. Т. 66, № 5. С. 658--668.
4. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // ЖОХ. 2013. Т.83. №12. С. 1999–2001.
5. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V. // J. Alloys Compd. 2012. V. 528. P.103–108.
6. Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 4. С. 661-665.
7. Panda A., Parvathy N.S., Govindaraj R., Vinod K. // J. Alloys Compd. 2022. V. 897. P. 162738
8. Lomanova N.A., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. // Mater. Sci. Eng. B. 2016. V. 214. P. 51–56.
9. Lomanova N. // Mater. Chem. Phys. 2021. V. 263. P. 124386.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ФОРМЫ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ЧАСТИ ТИТАНА МАГНИЕМ, ИХ СОРБЦИОННЫЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.А. Лопатина[1], Н.А. Морозов[2], О.Ю. Синельщикова[2], Н.В. Беспрозванных[2]
[1]ФГБОУ ВО СПбГТИ(ТУ), Санкт-Петербург, 190013, Россия
[2]ФГБУН ИХС РАН, Санкт-Петербург, 199034, Россия

По сравнению со многими традиционными технологиями очистки воды от тяжелых металлов, такими как химическое осаждение и коагуляция, ионный обмен и мембранное разделение, адсорбция является высокоэффективным и экономически выгодным методом [1]. Наноматериалы по сравнению с другими адсорбентами обладают значительным потенциалом благодаря своим стабильным химическим свойствам, большой площади удельной поверхности и, как следствие, высокой адсорбционной способности и низкому воздействию вторичного загрязнения на окружающую среду [2,3].

Калий-титанатные наночастицы, которые обычно синтезируются путем гидротермальной обработки различных форм TiO_2 (рутил, анатаз, брукит) в KOH, обладают однородной микроструктурой, малым диаметром, большой удельной поверхностью и так далее [4]. Поэтому данные соединения все чаще используются в качестве адсорбентов для удаления различных загрязняющих веществ из сточных вод, таких как катионы тяжелых или радиоактивных металлов и органических загрязнителей (красителей) [5-7]. Структура данных наночастиц состоит из титан-кислородных полианионов и компенсирующих заряд катионов калия, расположенных в межслойном пространстве [8]. При этом, изменяя условия получения и модифицируя состав, можно изменять их размеры и форму, что приводит к существенному различию сорбционных свойств наноматериалов на основе ПТК различной морфологии и состава [9].

В данной работе описываются сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных форм полититанатов калия, с изоморфным замещением части титана на магний, в отношении красителя метиленового голубого (МГ). Аттестация образцов выполнялась рентгенофазовым анализом (РФА), низкотемпературной сорбцией-десорбцией азота, сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), применены методы фотон-корреляционной спектроскопии и УФ-видимой спектроскопии для определения величины сорбции и фотокатализа в

водном растворе. Гидротермальной обработкой в 10М растворе КОН совместноосажденных гидроксидов магния и титана, соответствующих соотношению: x $Mg(OH)_2$: 100-x $TiO(OH)_2$, где x=2.5, 4, 6, 8 и 10 ат. % был синтезирован ряд калий-титанатных наночастиц.

Для определения оптимальной температуры синтеза была выполнена обработка состава с замещением 2,5 ат. % титана магнием при температурах 120 °С, 150 °С и 180 °С.

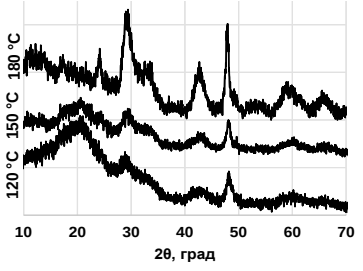


Рисунок 1. Данные РФА порошков с замещением 2,5 ат.% титана при различных температурах гидротермальной обработки

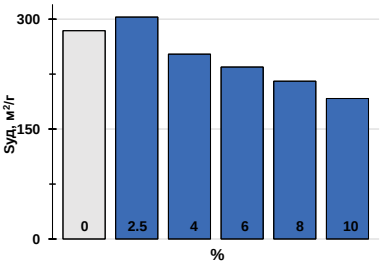


Рисунок 2. Площадь удельной поверхности составов в зависимости от количества замещаемого титана магнием

Результаты РФА (Рис. 1) показывают, что температуры в 120 °С и 150 °С недостаточно для формирования нанокристаллических продуктов из аморфного осадка гидроксидов. При этом положение пиков, формирующихся при гидротермальной обработке, соотносится с фазой туннельного полититаната $K_2Ti_6O_{13}$ (COD 900-8090). Поэтому, дальнейший синтез всех составов выполняли при температуре 180 °С, приводящей к образованию кристаллизованного продукта гидротермальной реакции.

Увеличение степени замещения титана магнием не ведет к формированию примесных фаз – наночастицы сохраняют структурный тип гексатитаната калия, однако наблюдается измерение площади удельной поверхности, получаемых таким образом порошков. Как видно из Рис. 2, первоначально, при замещении 2,5 ат. % титана магнием происходит увеличение $S_{уд}$ с 284 $м^2/г$ до 302 $м^2/г$, а затем постепенное уменьшение до 191 $м^2/г$ относительно недопированного состава, поэтому дальнейшие испытания проводили именно на этом составе.

Исследование распределения частиц по размеру для состава с замещением 2,5 ат. % титана показало, что частицы имеют бимодальное распределение, а эффективный диаметр составляет 317±8 нм, что также

подтверждает наноразмерность синтезированных частиц. Величина ζ-потенциала в дистиллированной воде с pH≈6 составила -38,8±6,9 мВ, что говорит об устойчивости получаемых на основе данных порошков суспензий, а также возможности их взаимодействия в водных растворах с катионными красителями, в т.ч. с метиленовым голубым.

Испытаниях сорбционных свойств полученных составов производили с использованием модельного красителя - метиленового голубого (МГ). Облучение выполняли лампой УФ-видимого диапазона с пиком интенсивности на длине волны 405 нм.

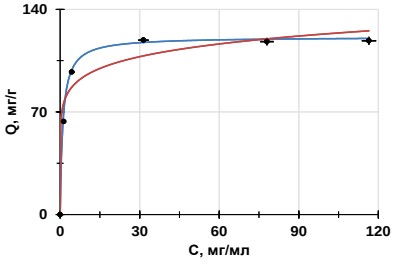


Рисунок 3. Экспериментальные значения (черные точки), изотермы Ленгмюра (голубая линия) и изотерма Фрейндлиха (красная)

Построенная на основании данного исследования изотерма сорбции хорошо согласуется с уравнением Ленгмюра (Рис. 3), что говорит об однослойном заполнении поверхности порошков красителем. При этом, согласно расчетному уравнению, величина максимальной сорбционной емкости составляет 121±2 мг/г.

В дальнейшем была исследована кинетика сорбции МГ из раствора всеми составами. Установлено, что все кинетические кривые хорошо описываются уравнением реакции псевдовторого порядка, а облучение частиц УФ-видимым светом не приводит к значительному увеличению удаляемого МГ из раствора, что скорее всего связано с быстрым заполнением поверхности порошков красителем, что препятствует фотовозбуждению электрон-дырочных пар на поверхности и, как следствие, его фотокаталитической деградациии.

1. Wang L., Yang L., Li Y. et. al. // Chem. Eng. J. 2010. V. 163. P. 364–372.
2. Hu J.S., Zhong L.S., Song W.G., Wan L.J. // Adv Mater. 2008. V. 20. P. 2977–2982.
3. Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W. et al. // Sci. Total Environ. 2006. P. 409–426.
4. Bavykin D.V., Friedrich J.M., Walsh F.C. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 2807–24.
5. Niu H.Y, Wang J.M. et. al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. V. 122. P. 28–35.
6. Синельщикова О.Ю., Масленникова Т.П., Беспрозванных Н.В., Гатина Э.Н. // ЖПХ. 2019. Т. 92. С. 510–515.
7. Xiong L., Yang Y., Mai J.X. et al. // Chem. Eng. J. 2010. V. 156. P. 313–320.
8. Sasaki T., Kooli F., Iida M. et al. // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 4123-4128.
9. Морозов Н. А., Синельщикова О. Ю., Беспрозванных Н. В., Масленникова Т. П. // ЖНХ. 2020. Т. 68. С. 1019–1026.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО - ОБОЛОЧКА» ШИХТЫ СПЛАВА КНТ – 16 В УСЛОВИЯХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

И.В. Лужкова[1], Ю.А.Авдеева[1], А.М. Мурзакаев[2], А.Н. Ермаков[1]
[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская. 91, Екатеринбург, 620990
[2]ИЭФ УрО РАН, ул. Амундсена, 106, Екатеринбург, 620016

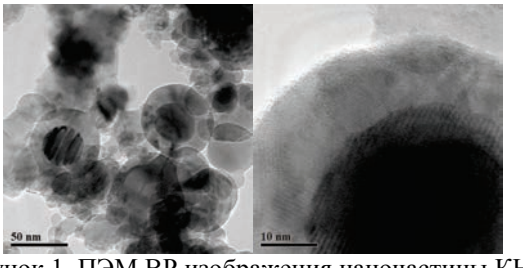


Рисунок 1. ПЭМ ВР изображения наночастицы КНТ-16 со структурой «ядро-оболочка»: общий вид (слева); атомарное разрешение слоев (справа).

В работе представлены результаты экспериментов, направленных на получение нанокристаллических частиц со структурой «ядро-оболочка» методом плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме, состав которых соответствует шихте безвольфрамового твердого сплава КНТ-16.

На Рис. 1 представлены электронно-микроскопические изображения наночастиц. Сопоставляя их с данными рентгенографии, был разработан химический механизм формирования нанокристаллических частиц со структурой «ядро-оболочка» по аналогии с [1].

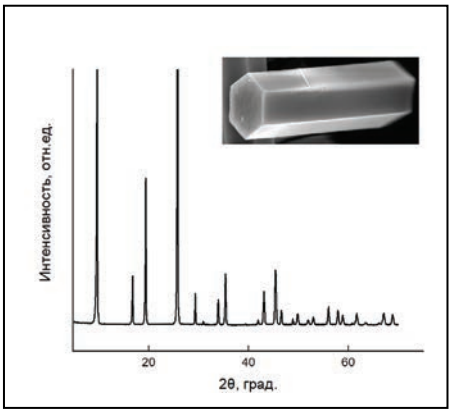
Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (тема № 0397-2019-0003 «Новые функциональные материалы для перспективных технологий: Синтез, свойства, спектроскопия и компьютерное моделирование»).

1. Avdeeva Yu.A., Luzhkova I.V., Ermakov A.N. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2022. T. 13. C. 212–219.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА *h*-MoO_3

Д.С. Луканин[1,2], Г.С. Захарова[2]
[1]*УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620062, Мира, 28*
[2]*ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91*

Триоксид молибдена широко используется в различных областях химической промышленности. Обширность и гибкость его применения обусловлены существованием различных полиморфных модификаций. Тип кристаллической модификации определяет физико-химические свойства триоксида молибдена, из-за чего каждая является интересным объектом изучения ученых.



Целью настоящей работы является получение и изучение оксида молибдена гексагональной сингонии *h*-MoO_3. Синтез образцов проводили гидротермально-микроволновым методом. В качестве источника молибдена использовали гептамолибдат аммония, кислотность рабочего раствора устанавливали соляной кислотой.

Дополнительно использовали водорастворимый ионогенный высокомолекулярный полимер поли(натрий 4-стиролсульфонат) (PSSS). В процессе синтеза варьировали длительность и температуру реакции, а также количество вводимого PSSS. Согласно данным РФА, полученные образцы триоксида молибдена кристаллизуются в гексагональной сингонии. Установлено, что параметры элементарные ячейки и размер кристаллитов увеличиваются при добавлении PSSS. В зависимости от количества PSSS, вводимого в реакционную массу, цвет образцов меняется от белого до ярко голубого. При этом оптическая ширина запрещенной зоны изменяется в интервале 2.87–3.2 эВ.

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ $CH_3NH_3PbCl_{3-x}Br_x$

М.О. Мазурин, А.А. Шелестова, Д.С. Цветков, В.В. Середа,
И.Л. Иванов, Д.А. Малышкин, А.Ю. Зуев
УрФУ, ул. Мира 19, г. Екатеринбург, 620002

Благодаря множеству уникальных фотоэлектрических характеристик перовскитоподобные галогениды, в том числе галогениды свинца-метиламмония $CH_3NH_3PbX_3$ (X = Cl, Br, I), рассматриваются многими исследователями в качестве потенциальной замены кремнию в солнечных ячейках, детекторах излучения и т. д. Однако наиболее перспективные представители данного ряда обладают рядом проблем с устойчивостью в процессе эксплуатации, в связи с чем фокус многих исследований смещается с индивидуальных соединений на твёрдые растворы данных соединений. На сегодняшний день, однако, отсутствует чёткое понимание, какие твёрдые растворы данного ряда являются наиболее устойчивыми с точки зрения термодинамики, какую природу имеет эта устойчивость, а также отсутствуют количественные характеристики этой устойчивости, т.е. фундаментальные термодинамические величины - энтальпии, энтропии и энергии Гиббса образования твёрдых растворов.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию термодинамики образования твёрдых растворов перовскитоподобных галогенидов ряда $CH_3NH_3PbCl_{3-x}Br_x$. В докладе представлены результаты синтеза твёрдых растворов $CH_3NH_3PbCl_{3-x}Br_x$ (x = 0–3 с шагом замещения 0,1), рентгенографической аттестации полученных порошков, результаты определения энтальпий смешения методом калориметрии растворения, результаты оценки энтропии смешения. Обсуждается вопрос области температур стабильности данных твёрдых растворов. На основании полученных данных выдвинуто предположение о значительной роли колебательной энтропии смешения как фактора стабилизации твёрдых растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства "Приоритет-2030".

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РОСТА ТИТАН-МОЛИБДЕНОВЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.М. Максумова, И.М. Максумова, И.М. Абдулагатов, А.И. Абдулагатов
Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева, 43а, Махачкала, 367000

Смешанные оксиды титана и молибдена могут применяться в фотокатализе, газовых сенсорах, преобразователях и накопителях энергии и тд. [1-2]. В данной работе разработана технология получения титан-молибденовых оксидных нанопленок (<100 нм, $Ti_xMo_yO_z$) методом термического атомно-слоевого осаждения (АСО). В АСО рост пленок осуществлялся за счет циклически повторяющихся самоограниченных поверхностных реакций, в данном случае паров тетрахлорида титана ($TiCl_4$), окситетрахлорида молибдена ($MoOCl_4$) и воды, напускаемых в реактор осаждения в определённой последовательности (Рис. 1). Один АСО суперцикл представлял собой восьмиступенчатый процесс, который состоял из напуска реагентов и продувок между ними с целью удаления побочных продуктов реакции и непрореагировавших реагентов. Количество АСО суперциклов определяет толщину осаждаемой пленки.

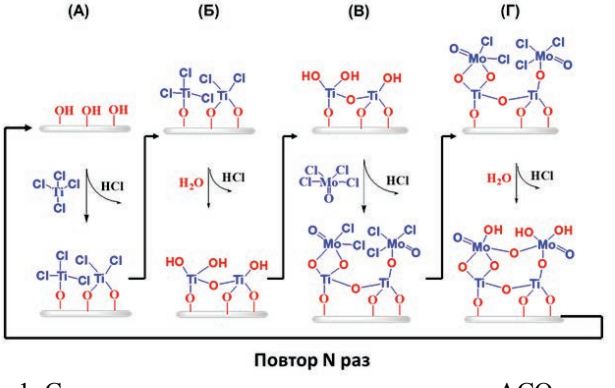


Рисунок 1. Схема очередности подачи реагентов в АСО суперцикле $Ti_xMo_yO_z$

Физико-химические аспекты механизма роста пленки в режиме реального времени (*in situ*) исследовали с помощью кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания (КПМ). Чувствительность КПМ значительно ниже значений для одного монослоя TiO_2 или MoO_3, что позволяет детально исследовать процесс роста пленки. На Рис. 2 показано наблюдаемое с помощью КПМ изменение значений прибавки массы в нг/см^2 со временем в процессе АСО.

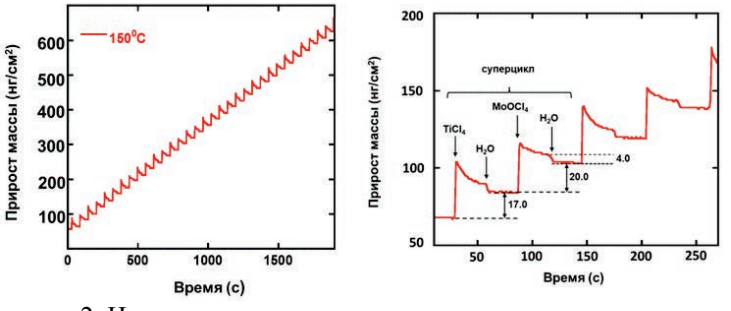


Рисунок 2. Изменение прироста массы в зависимости от времени (с количеством циклов) для $Ti_xMo_yO_z$ при температуре АСО 150°С: для 20 суперциклов (слева), для двух суперциклов (справа).

На увеличенном участке графика одного суперцикла (Рис. 2б) можно заметить прирост массы после напуска $TiCl_4$ или $MoOCl_4$ и потерю массы после напуска H_2O, что соответствует предложенной химии осаждения. По представленной выше схеме (Рис. 1) после напуска $MoOCl_4$ или $TiCl_4$ на поверхности образуется монослой молибденоксохлоридных или титаноксохлоридных групп, а напуск паров H_2O приводит к замещению хлор-ионов на гидроксильные группы. Общий прирост массы после одного субцикла $TiCl_4/H_2O$ (17 нг/см^2) или $MoOCl_4/H_2O$ (20 нг/см^2) значительно ниже расчетных значений для монослоя TiO_2 или MoO_3, что говорит о субнослойном режиме роста пленки.

Для *ex situ* анализа пленки осаждали на кремниевой подложке (с естественным SiO_2), куда предварительно наносили пленку Al_2O_3 толщиной 45-50 Å при 150ºС, служащую затравкой для роста пленок $Ti_xMo_yO_z$. Постоянная роста пленки при 150ºС составила ~0.5 Å/суперцикл, а ее плотность ~4.11 г/см^3. Полученная пленка имела аморфную структуру. Элементный анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показал следующий состав: Ti

(33.73 ат. %), Mo (0.30 ат. %), O (60.86 ат. %), Al (5.11 ат. %). Содержание хлора в пленках было ниже чувствительности РФЭС (<0.2 ат. %). Содержание молибдена в полученных пленках оказалось ниже рассчитанных из правила смесей значений, что может быть связано с побочными реакциями в процессе осаждения пленок. Предположительно, это связано с поверхностной реакцией замещения Mo-O групп в процессе взаимодействия с $TiCl_4$. В упрощенном виде данный процесс можно представить так: $MoO_3 + TiCl_{4(г)} \rightarrow TiO_2 + MoOCl_{4(г)}$, ($\Delta G(150^oC) = -5.5$ ккал/моль) и/или $2MoO_3 + TiCl_{4(г)} \rightarrow TiO_2 + 2MoO_2Cl_{2(г)}$, ($\Delta G(150^oC) = -6.4$ ккал/моль) (в пересчете на один атом молибдена $\Delta G(150^oC) = -3.2$ ккал/моль) [3]. Обе реакции термодинамически разрешимы при 150ºС.

Таким образом, наблюдаемое снижение содержания молибдена в осаждаемых пленках объяснили сопутствующими реакциями замещения, реализуемыми «конвертированием» MoO_x и TiO_2 путем перехода хлор-лигандов $TiCl_4$ на поверхностные оксимолибденовые группы и удалением Mo в газовую фазу в виде оксихлоридов [4].

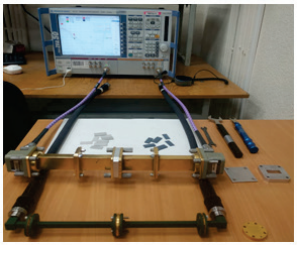
Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное Задание № FZNZ-2020-002) и Фонда содействия инновациям (№17351ГУ/2022).

1. Huang J.G., Guo X.T., Wang B. et al. // J. Spectrosc. 2015. V. 2015. P. 681850.
2. Liu H., Lv T., Zhu Ch., Zhu Zh. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 153. P. 1-8.
3. HSC Chemistry. 2020: p. Version 9.0
4. Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. и др.// ЖФХ. 2022. Т. 96. № 10. С. 1-10.

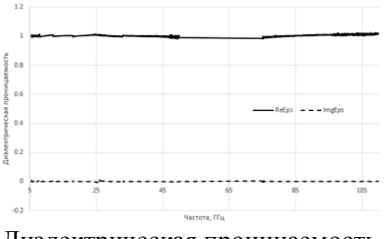
ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЕЙ ПОРОШКОВ И ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.И. Малкин[1], А.Н. Коротков[1], Н.С. Князев[1], В.Д. Журавлев[2]
[1]*Уральский федеральный университет, Мира 19, Екатеринбург, 620002*
[2]*ИХТТ УрО РАН, Первомайская 91, Екатеринбург, 620108*

В настоящее время важным вопросом разработки и аттестации новых материалов является исследование их электродинамических характеристик, а именно комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей в максимально широком диапазоне частот. Наличие сведений об электродинамических характеристиках материалов значительно упрощает как моделирование готового изделия, так и теоретический расчет частотных характеристик разрабатываемых композитных материалов с применением теории эффективной среды [1].



Существует два основных метода измерения параметров материалов – нерезонансный и резонансный. Резонансный метод обладает наилучшей точностью измерения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, но позволяет проводить измерения только на фиксированных частотах для определенного резонатора, что является наибольшим недостатком данного подхода. Использование резонансного метода актуально при измерении калибровочных образцов [2] или при измерении материалов с очень малым значением диэлектрических потерь.



Диэлектрическая проницаемость воздуха

Большинство существующих задач в области измерения электродинамических параметров материалов, требующих наличия информации о характеристиках материала в широкой полосе частот, могут

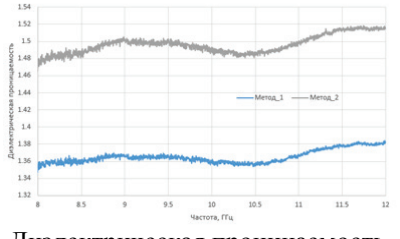
быть успешно решены с использованием нерезонансных методов и, в первую очередь, метода линии передачи. Метод линии передачи основан на пересчете измеренных коэффициентов матрицы рассеяния исследуемого материала в значение комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей. В Уральском федеральном университете разработана измерительная установка [3], позволяющая проводить измерения твердых материалов и порошков в полосе частот до 110 ГГц [4,5].

Исследование электродинамических параметров материалов в широкой полосе частот важно с точки зрения оценки потенциала исследуемого или синтезируемого материала в электронике (укрытия, подложки печатных плат, поглотители). Так же эти знания бывают необходимы для оценки применимости уже известных материалов в решении различных задач.

Измерения проводятся с использованием волноводной линии передачи, поэтому исследуемые образцы должны соответствовать размеру сечения используемого стандарта волновода.

Разработанная методика фиксации порошка в волноводном держателе позволяет проводить исследования электродинамических параметров порошков в полосе частот до 110 ГГц. Что предоставляет большие возможности для исследования влияния как способа и условий получения материала, так и дополнительных манипуляций, направленных на осуществление фазовых переходов в исследуемом материале на его электродинамические параметры.

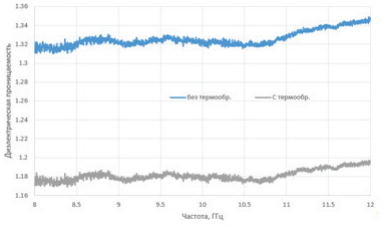
С использованием разработанного комплекса было проведено исследование влияния способа получения и дополнительной температурной обработки на электродинамические характеристики порошка Al_2O_3, полученного в лаборатории Химии соединений редкоземельных элементов ИХТТ УрО РАН. В технической литературе присутствуют данные только для одной фазовой модификации оксида алюминия, что в условиях растущего интереса к этому материалу, как к источнику дешевого сырья для создания радиотехнических материалов с малыми вносимыми



Диэлектрическая проницаемость порошка Al_2O_3, полученного разными методами

потерями, недостаточно.

Исследования проводились в диапазоне частот 8 – 12 ГГц, который активно используется для задач радиолокации и спутниковой связи, где подобные радиотехнические материалы востребованы в качестве исходного сырья для изготовления подложек для различных СВЧ устройств и модулей. Полученные результаты позволяют сделать выводы о значительном влиянии как способа получения, так и дополнительного температурного воздействия на значение действительной части диэлектрической проницаемости порошка Al_2O_3.



Диэлектрическая проницаемость порошка Al_2O_3, до и после термообработки

Применение комплексного подхода к исследованию электродинамических характеристик материалов позволяет как значительно сократить временные и материальные затраты на разработку новых материалов, так и добиться получения материалов с заданными электродинамическими свойствами с требуемой точностью воспроизведения параметров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 21-79-10394, https://rscf.ru/en/project/21-79-10394/) и в соответствии с государственным заданием и планами НИОКР ИХТТ УрО РАН (проект АААА-А19-119031890026-6).

1. Апресян Л.А. // ЖТФ. 2017. Т. 87. С. 10

2. Malkin A., Chechetkin V., Korotkov A., Knyazev N. // 29th Telecommunications Forum (TELFOR). Belgrade. Serbia: IEEE. 2021. P. 1–3.

3. Malkin A.I., Knyazev N.S. // CEUR Workshop Proceedings. 2017. Vol. 1814. P. 45–51

4. Malkin A., Korotkov A., Knyazev N., Kijko V., Pavlov A. // International Multi-Conference on Engineering, Computer and Information Sciences (SIBIRCON). 2019. P. 0217–0220

5. Князев Н.С., Малкин А.И., Чечеткин В.А. // Письма в ЖТФ. 2021. Т. 47. № 5. С. 45-47.

КИНЕТИКА ОСАЖДЕНИЯ, СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК PbS, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА АММОНИЯ

В.Ф. Марков[1,2], М.И. Смольников[2], Л.Н. Маскаева[1,2], А.В. Бурундукова[1]

[1]УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, 620002

[2]Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, г. Екатеринбург, 620022

Сульфид свинца в естественном состоянии в природе проявляет незначительные фоточувствительные свойства. Только после активации он приобретает свойства, которые делают его, возможно, одним из самых ценных и важных материалов ИК-области спектра. Существуют десятки патентов, направленных на улучшение фотоэлектрических характеристик пленок PbS. Наиболее часто используемым на практике для фотосенсибилизации является капризный по результату процесс термообработки в атмосфере кислорода.

Легирование пленок в процессе гидрохимического синтеза позволяет упростить процесс получения высокочувствительных пленок PbS. Одними из перспективных модификаторов свойств являются электрически активные ионы галогенов, в частности, хлора. В литературе сведения о подобном легировании практически отсутствуют. В связи с этим целью работы являлось исследование кинетики осаждения сульфида свинца в присутствии хлорида аммония, определение эффективных констант и энергии активации процесса, установление влияния концентрации модификатора на толщину, морфологию, текстуру пленок. До сих пор ни одна из известных теорий фотопроводимости не объясняет совокупности всех свойств поликристаллических слоев PbS. Однако существует мнение, что фотопроводимость в химически осажденных слоях сульфида свинца связана с оптимизацией концентрации в них основных носителей. Галогены (Cl, Br, I), обладая глубоким донорным действием, активно влияют на их концентрацию. В работе [1] донорное действие галогенов в халькогенидах свинца объясняется с помощью явления самокомпенсации. Можно предположить в этом случае существование некоего механизма, благодаря которому концентрация носителей в слое за счет легирующей примеси может быть приближена к собственной, обеспечивая высокие фотоэлектрические свойства материала.

Осаждение пленок PbS в работе проводилось из цитратно-аммиачной реакционной смеси на ситалловые подложки марки СТ-50 при варьировании концентрации NH_4Cl в пределах 0-0.4 моль/л.

Введение хлорида аммония способствует образованию в системе слаборастворимых фаз PbOHCl, $PbCl_2$ и ряда комплексных соединений свинца с хлором. Было установлено, что исследуемая добавка оказывает свое влияние, начиная с процесса зародышеобразования, ингибируя, в целом, образование твердой фазы. При увеличении концентрации NH_4C1 в реакционной смеси от 0.1 до 0.3 моль/л толщина пленок уменьшается примерно вдвое: с 0.46 до 0.24 мкм. Отмечено снижение парциальных порядков реакции образования PbS по NH_4C1, т.е. с повышением температуры ингибирующее влияние добавки на процесс осаждения PbS уменьшается. Эффективная константа скорости процесса в указанном температурном диапазоне уменьшилась с $1.0 \cdot 10^{-3}$ в отсутствии добавки до $1.8 \cdot 10^{-4}$ c^{-1} при концентрации NH_4Cl 0.4 моль/л. Величина энергий активации в зависимости от концентрации NH_4Cl имеет неоднозначную зависимость, находясь в пределах 31-49 кДж/моль. По данным электронной микроскопии средний размер кристаллитов уменьшился с 0.7 – 0.8 мкм для пленок, осажденных из растворов, не содержащих NH_4Cl до 0.4-0.5 мкм для слоев, полученных в присутствии NH_4C1. Все пленки имеют выраженную ориентацию вдоль оси роста грани [111]. По мере повышения концентрации соли в реакционной смеси степень текстурированности пленок снижается. Изменения долей текстурированных компонентов (ДТК) в суммарной интенсивности рефлексов затрагивают фактически только грани [111] и [200]. На фоне постепенного снижения ДТК [111], отмечается рост этого показателя для [200] с приближением значений для обеих граней к величинам, характерным для природного галенита. По данным Оже-электронной спектроскопии элементный состав осажденных слоев по основным компонентам близок к стехиометрическому. Установленное содержание Cl в пленках при их послойном анализе достигает (не учитывая поверхностные слои) 1.1-2.2 ат.%. По результатам оценки изменений в микроструктуре пленок PbS на их фоточувствительные свойства было установлено, что введение NH_4C1 в реакционную смесь резко повышает величину фотоответа. Зависимость имеет экстремальный характер с максимумом в области 0.2-0.3 моль/л. При этом величина фоточувствительности находится в обратно-пропорциональной зависимости от степени текстурированности слоев и размера в них кристаллитов.

1. Кайданов В.И., Немов С.А., Равич Ю.И. и др. // ФТП. 1985. Т. 19. С.1857-1860.

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ФОНА РАСТВОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МИКРОСТРУКТУРУ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК CdS-PbS

В.Ф. Марков[1], Л.Н. Маскаева[1,2]
[1]*УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002*
[2]*Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22. г. Екатеринбург, 620022*

Рецептура реакционной смеси при гидрохимическом осаждении пленок халькогенидов металлов наряду с комплексообразующими агентами анионной природы для связывания металлов в прочные комплексные соединения предполагает также включение в свой состав анионной компоненты соли металла. Считается, что вводимые анионы, обладающие в большинстве случаев слабыми комплексообразующими свойствами не способны оказывать какое-либо существенное влияние на состав осаждаемой в их присутствии твердой фазы и ее свойства. Проведенные нами исследования по химическому синтезу пленок в системе CdS-PbS показали, что образующийся в растворе даже относительно слабый анионный фон может быть мощным влияющим фактором.

Осаждение пленок в системе PbS – CdS нами проводилось из цитратно-аммиачных растворов при температуре 353 K в течение 90 минут на ситалловые подложки. При этом кадмий в реакционную смесь вводился во всех случаях в одинаковом количестве 0.06 моль $л^{-1}$ в виде его различных растворимых солей: $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2, $Cd(NO)_3$, $Cd(CH_3COO)_2$, $CdSO_4$. Концентрация соли уксуснокислого свинца в реакционной смеси поддерживалась постоянной и равной 0.04 моль·$л^{-1}$, а содержание халькогенизатора-тиомочевины N_2H_4CS во всех опытах составляла 0.6 моль·$л^{-1}$.

В процессе гидрохимического синтеза и проведения нескольких серий опытов в работе из всех реакционных смесей были получены поликристаллические пленки толщиной 0.6-1.2 мкм. Рентгеновский анализ показал, что пленки являются однофазными и имеют кубическую структуру сульфида свинца *B*1. Исходя из найденных значений постоянной решетки с использованием правила Вегарда, установлено, что они являются сильно пересыщенными в сравнении с равновесной фазовой диаграммой системы CdS - PbS твердыми растворами замещения $Cd_xPb_{1-x}S$, содержание замещающего

компонента в которых зависит от используемой соли кадмия и составляет от 5.0 (CdI_2) до 11.1 ($CdSO_4$) ат.%. По степени обогащения твердого раствора кадмием использованные соли распологаются в ряд: $CdSO_4 > Cd(NO_3)_2 > Cd(CH_3COO)_2 > CdCl_2 > CdBr_2 > CdI_2$.

Таким образом, простая замена в реакционной ванне соли кадмия более, чем вдвое изменяет долю кадмия в составе пленок.

Различия в содержании сульфида кадмия в пленках твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$ сопровождаются изменениями и в их морфологии. Об этом свидетельствуют данные электронной микроскопии. Замена анионной компоненты соли кадмия приводит к изменению размеров и кристаллографической формы кристаллитов.

Приведенная последовательность солей кадмия фактически соответствует лиотропному ряду анионов по степени их нуклеофильности и уменьшению степени гидратации. Есть основания предположить, что экспериментально подтвержденный механизм разложения тиомочевины с позиций нуклеофильного присоединения гидроксид-иона по тиокарбонильному атому углерода, может быть расширен по отношению к другим нуклеофилам, находящимся в реакционной смеси. Повышение нуклеофильности исследованных анионов при переходе от йодид- к сульфат-иону должно способствовать возрастанию реакционной способности активированной тиомочевины за счет ослабления связи углерод–сера, что в первую очередь отразится на скорости образования сульфида кадмия, в связи с большей поляризацией связи углерод-сера в его комплексе с тиомочевиной, и повлияет на перераспределение скоростей образования индивидуальных фаз сульфидов свинца и кадмия в пользу последнего, увеличивая его долю в составе твердого раствора в установленной последовательности.

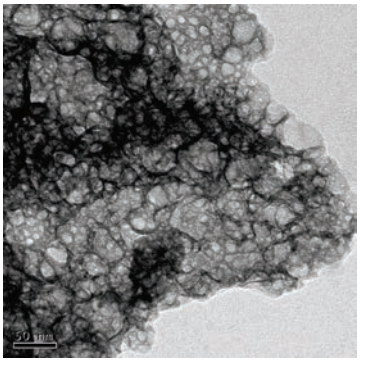
Изменение фазового состава пленок отражается и на их фотоэлектрических свойствах и спектральных характеристиках. Так, величина вольт-ваттной чувствительности у пленок синтезированных с использованием CdI_2 при замене его на ацетатную соль $Cd(CH_3COO)_2$ той же концентрации возрастает с $(0.5\text{-}1.0)\cdot 10^3$ до $(1.0\text{-}2.0)\cdot 10^4$ В/Вт. От йодида кадмия к сульфату происходит также сдвиг положения максимума и “правой границы” спектральной чувствительности синтезированных слоев $Cd_xPb_{1-x}S$ в коротковолновую область спектра на 0.40-0.45 мкм.

Таким образом, использование при гидрохимическом синтезе пленок твердых растворов той или иной соли металла, является важным инструментом регулирования их фотоэлектрических и спектральных характеристик.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ В УСЛОВИЯХ РАСТВОРНОГО ГОРЕНИЯ: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

К.Д. Мартинсон, М.И. Чебаненко, В.И. Попков
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,
ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021

Наиболее распространенные химические методы синтеза наноструктурированных оксидных материалов базируются на использовании реагентов в форме водных растворов. Этот подход эффективно реализуется в лаборатории, но при масштабировании ограничивается большим количеством отходов в жидкой форме. В этой связи в последнее время значительный интерес вызывает так называемый метод растворного горения или “solution combustion synthesis”, который обладает основными преимуществами других растворных методов, но не приводит к образованию жидкофазных продуктов – в результате самоподдерживающейся экзотермической реакции вода удаляется в газообразной форме, а полезный продукт синтеза оказывается в твердофазном состоянии.



В представленной работе рассмотрены особенности формирования и строения наноструктурированных ферритов различного состава, получаемых методом растворного горения в форме порошков с пенообразной морфологией. Рассматриваются условия формирования аморфных и кристаллических форм ферритов, предлагаются подходы к направленному синтезу веществ с устойчивой и метастабильной кристаллической структурой, обсуждаются возможности контролирования размеров и морфологии нанокристаллов за счет варьирования условий их получения. В заключении рассматриваются различные функциональные свойства полученных ферритных нанопорошков – магнитные, каталитические, антибактериальные и другие.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 21-73-10070.

ГИДРОСИЛИКАТНЫЕ НАНОСВИТКИ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА $(Mg_{(1-x)}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$: РОЛЬ СТРУКТУРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В МОРФОЛОГИИ НАНОСВИТКОВ

Т.П. Масленникова[1,2], М.Е. Котова [1,2], Э.Н. Гатина, В.В. Гусаров [1,2]

[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

[2]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5*

Гидросиликатные наносвитки различного химического состава и структуры занимают значительное место среди множества нанотубулярных структур [1]. Морфологической особенностью нанотрубок со структурой хризотила и галлуазита, является то, что они представляют собой свитки кристаллов [1, 2], где состав этих свитков может меняться от внутренних слоёв свитка к периферии [2], а также и по длине, если свитки представляют собой «конусы» [3].

Большое влияние на свойства гидросиликатных наносвитков оказывает не только их состав и структура, но и размерные параметры, зависящие от условий синтеза [4]. На сегодняшний момент практически нет данных о влиянии размерных параметров исходных компонентов для синтеза наносвитков на их размерные характеристики и особенности некоторых свойств (термических, магнитных, сорбционных и т.п.).

В данной работе рассмотрены процессы формирования гидросиликатных наносвитков $(Mg_{(1-x)}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ в зависимости от состава и дисперсности исходных компонентов гидротермального флюида.

В качестве исходных реагентов были опробованы химические реактивы (MgO, $Ni(OH)_2$, $SiO_2 \cdot nH_2O$ (силикагель), минералы (энстатит, форстерит), а также предварительно синтезированные гидроксиды магния, никеля и их смеси. Реагенты были взяты в расчете на стехиометрию хризотила ($MeO:SiO_2$ = 3:2). Синтез гидросиликатов был осуществлён при следующих параметрах гидротермальной обработки: t = 350-400 °C, P = 70 МПа, τ = 24 ч, c_{NaOH} = 0.25-0.37 М.

Анализ полученных образцов показал наличие в продуктах реакции как различных морфологических форм гидросиликатов, так и

некоторую разницу в геометрических размерах формирующихся наносвитков.

В результате исследования установлено влияние дисперсности и химической природы исходных компонентов на морфологию и размеры получаемых наносвитков. Предложен механизм формирования наносвитков $(Mg_{1-x}Ni_x)_3Si_2O_5(OH)_4$ в щелочных гидротермальных растворах в зависимости от используемых металлсодержащих компонентов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).

1. Korytkova E.N., Pivovarova L.N. // Glass Phys. Chem. 2010. V. 36. № 1. P. 53-60.
2. Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. // Crystals. 2020. V. 10. P. 654-695.
3. Krasilin A.A., Gusarov V.V. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. P. 620–627.
4. Korytkova E.N., Brovkin A.S., Maslennikova T.P. et. al. // Glass Phys. Chem. 2011. Vol. 37, № 2. P. 161–171.

ЦИФРОВЫЕ АССИСТЕНТЫ PARTICLESNN И DLGRAM ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ИЗОБРАЖЕНИЙ МИКРОСКОПИИ

А.В. Матвеев[1], А.В. Нартова[1,2], В.Ю. Кудинов[1], Н.Н. Санькова[1,2]
[1]*НГУ, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090*
[2]*ИК СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090*

Достижения в области технологий визуализации оказали значительное влияние на все области науки и техники, предоставив возможность изучать объекты с высоким разрешением в пространстве и времени. Часто при изучении физических, химических и биологических объектов важно определить их статистические параметры (количество, размер, площадь). При этом оператору необходимо обрабатывать сотни объектов, чтобы получить статистически достоверные результаты. В последнее время для решения этих задач активно разрабатываются различные методы и технологии, основанные на методах искусственного интеллекта – компьютерном зрении и глубоком машинном обучении.

Нами разработаны уникальные цифровые сервисы для анализа объектов на изображениях: онлайн-сервис ParticlesNN [1] и облачный сервис DLgram [2], Рис. 1-3.

Онлайн-сервис ParticlesNN создан для распознавания наночастиц на изображениях сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [1, 3-4] и имеет следующие особенности:

1) возможна обработка изображений, содержащих шумы, артефакты без дополнительной обработки;

2) пользователь может корректировать определенные нейронной сетью контуры;

3) возможна совместная статистическая обработка изображений;

4) результаты обработки отображаются в виде гистограммы и таблиц с указанием координат, площадей и размеров объектов;

5) реализованы функции корректного учета граничных объектов.

Облачный сервис DLgram [2,5] позволяет исследователям без опыта программирования самостоятельно обучать глубокую нейронную сеть Cascade Mask-RCNN, используя для разметки лишь несколько экземпляров интересующих объектов. Обученная сеть способна эффективно распознавать остальные объекты на этом же и на других аналогичных изображениях. Сервис DLgram использует мессенджер Telegram в качестве интерфейса.

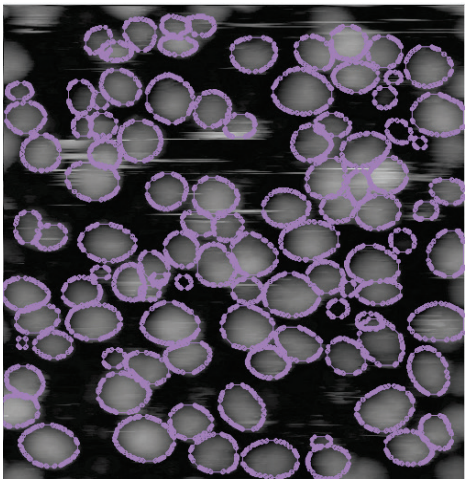


Рисунок 1. СТМ-изображение Pt-частиц на высоко-ориентированном пирографите (SPM 100 VT, RHK Technology). С помощью ParticlesNN распознано 102 частицы, средний размер 3,2 нм.

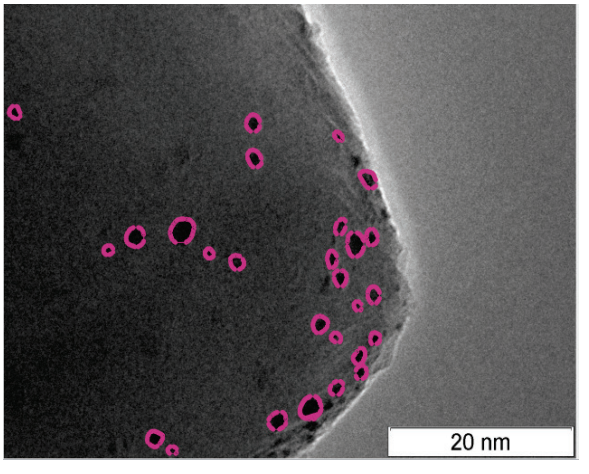


Рисунок 2. ПЭМ-изображение Pt/Al_2O_3 катализатора (JEM-2010, Jeol). С помощью сервиса ParticlesNN распознано 28 наночастиц, средний размер 1,5 нм.

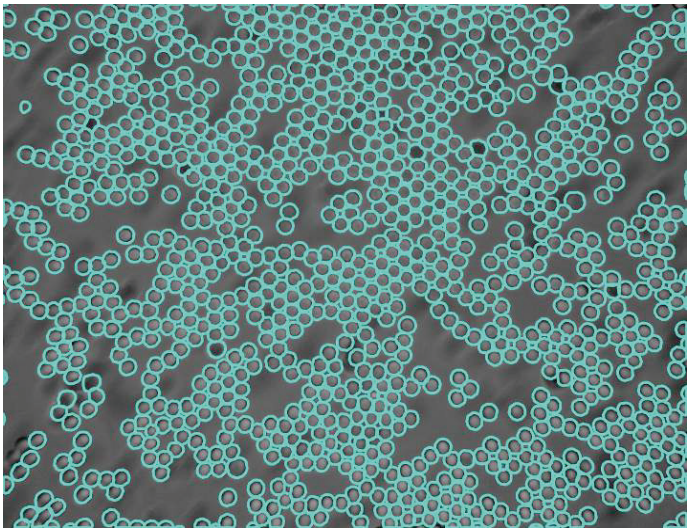


Рисунок 3. Изображение микросфер из полистирола (оптический микроскоп Biomed-5, камера Levenhuk M1000 Plus, 100x). Тренировка нейронной сети осуществлялась с помощью сервиса DLgram на 3 размеченных объектах в течении 5 мин., обученная сеть распознала 807 объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00951), https://rscf.ru/project/22-23-00951/.

Авторы выражают глубокую признательность и благодарность А.Г. Окуневу и М.Ю. Машукову, оказавших существенное влияние на создание цифровых сервисов ParticlesNN и DLgram.

1. http://particlesnn.nsu.ru
2. t.me/nanoparticles_nsk
3. Okunev A.G., Mashukov M.Y., Nartova A.V., Matveev A.V. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1.
4. Nartova A.V., Mashukov M.Y., Astakhov R.R., Kudinov V.Y., Matveev A.V., Okunev A.G. // Catalysts. 2022. V. 12. P. 135.
5. А.В. Матвеев, М.Ю. Машуков, А.В. Нартова, Н.Н. Санькова, А.Г. Окунев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Т. 13, С. 300.

AB INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛИБДАТОВ ДЛЯ НАТРИЕВЫХ БАТАРЕЙ

Н.И. Медведева, А.В. Сердцев, Д.В. Суетин
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Перезаряжаемые натрий-ионные батареи привлекают внимание исследователей благодаря хорошим электрохимическим свойствам, а также большей распространенности и меньшей стоимости натриевых материалов, по сравнению с литиевыми аналогами. Основными критериями в поиске перспективных соединений являются хорошая электронная и ионная проводимость, стабильность структуры, обеспечивающая циклируемость в процессе зарядки/разрядки батареи, высокая энергетическая плотность. В последнее время для предсказания ключевых характеристик и установления фундаментальных механизмов протекающих процессов широко используется компьютерное моделирование на основе *ab initio* методов.

В данной работе проводится анализ возможностей и ограничений этих методов для исследования электродных и электролитных материалов. Детально рассмотрены соединения со структурами аллюодита, шеелита, NASICON и др., имеющие высокую структурную устойчивость благодаря сильной ковалентной связи в полианионном комплексе. Установлена электронная структура и предсказаны барьеры диффузии натрия в молибдатах: $Na_5R(MoO_4)_4$, (R = Sc, In), $Na_{4-2x}M_{1+x}(MoO_4)_3$, ($M$ = Mg, Zn, Cd) и $Na_{2+2x}M_{2-x}(MoO_4)_3$, (M = Mn, Fe, Co и Ni) со структурой аллюодита, $NaMFe(MoO_4)_3$ (M = Mg, Ni, Fe) со структурами NASICON и α,β-$NaFe_2(MoO_4)_3$; $NaMgR(WO_4)_3$ (R = Al, Sc, In) со структурой NASICON; $Na_2T(MoO_4)_3$ (T=Zr, Hf), $Na_4Zr(MoO_4)_4$ и $Na_5R(MoO_4)_4$ (R=Y, La) со структурой шеелита, $Na_{1-x}Mo_{1-x}V_xO_3$ типа браннерита. Показана необходимость учета электронных корреляций для корректного описания зонной щели в молибдатах переходных металлов. Моделирование извлечения натрия показало, что экстракция натрия должна проходить при высоком напряжении 3-5 В и сопровождаться малым изменением объема и энтальпии образования. Полученные результаты по диффузии натрия и электрохимическим потенциалам показали, что молибдаты могут быть перспективными материалами для натрий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 18-12-00395).

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА И ЕГО СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ $K_3[Co(CN)_6]$

Н.А. Медзатый, А.В. Федорова, А.А. Селютин, Е. Поталуева
СПбГУ, Институт химии, Университетский пр. 26, Петродворец, 198504

На протяжении многих десятилетий диоксид титана является объектом повышенного внимания исследователей, что связанно с возможностью практического применения TiO_2 и его разнообразными физико-химическими свойствами. Характеристики диоксида титана существенно зависят от кристаллической модификации, размеров частиц, дефектности и др. В данной работе исследована возможность сенсибилизации диоксида титана комплексным соединением $K_3[Co(CN)_6]$ для получения солнечного элемента. Полученные вещества исследовались методами рентгенофазового анализа, методом ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения.

Синтез наноразмереного диоксида титана осуществлялся золь-гель методом. Согласно методике синтеза, рассчитанное количество тетрахлорида титана добавлялось в изопропиловый спирт. Смесь охлаждалась с целью выделения монокристаллов. Полученные монокристаллы $H_2[Ti(Oi\text{-}Pr)_4Cl_2]$ растворялись в изопропиловом спирте с последующим гидролизом водным раствором гидрокарбоната аммония. После старения и сушки осадок прокаливался в муфельной печи при температуре 450ºС в течение 24 часов. В результате рентгенофазового анализа установлено, что полученный в таких условиях диоксид титана кристаллизуется в модификации анатаз. Из спектроскопии диффузного отражения была определена ширина запрещенной зоны, которая составвила 2,99 эВ.

Синтез комплекса гексацианокобальтата калия проводили путем взаимодействия хлорида кобальта с водным раствором свежеполученного KCN. Выращен монокристалл комплексного соединения $K_3[Co(CN)_6]$, методом рентгеноструктурного анализа определены его структурные параметры.

Полученный диоксид титана и $K_3[Co(CN)_6]$ использовались для проектирования ячеек солнечных элементов. В качестве токосъемника использовалось FTO/стекло размером 2,5·2,5 см, которое промывали и подвергали ультразвуковой очистке в течение 15 минут в ацетоне. Очищенная подложка FTO трижды погружалась в раствор тетраизопропоксида титана в изопропаноле (С = 0,3 моль/л) на 20

секунд, затем высушивалась на воздухе в течение 20 секунд. После нанесения раствора подложка FTO высушивалась при 120°C в течение 3 часов, а затем отжигалась при 300°C в течение 12 часов с образованием плотного слоя TiO_2.

Мезопористый слой TiO_2, обеспечивающий хорошую адсорбцию красителя, был получен путем нанесения тонкого слоя суспензии синтезированного TiO_2 в уксусной кислоте на поверхность подложки и последующего отжига при 300°C в течение 12 часов. После на этот субстрат был нанесен раствор $K_3[Co(CN)_6]$. В результате измерения вольт-амперных характеристик обнаружен отклик ячейки на облучение светом.

Исследования твердых растворов проводились в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Нанофотоника».

ПИГМЕНТНЫЕ СИЛИКАТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

И.С. Медянкина, Л.А. Пасечник, А.А. Боков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Содержание кремния в техногенных отходах достигает 50% и более. Однако присутствие упорных силикатных минералов существенно затрудняет их переработку. Хвосты мокрой магнитной сепарации титаномагнетитовой руды (ХММС) являются крупномасштабным отходом Качканарского ГОК (накоплено более 600 млн. т). Разрушение силикатной матрицы предложено выщелачиванием гидрофторидом аммония для перевода кремния в раствор в виде $(NH_4)_2SiF_6$ с последующим аммиачным гидролизом и осаждением кремнегеля. Основным преимуществом гидрофторидного метода является экзотермических характер реакций и высокая степень извлечения кремния. Получение пигментов и керамических материалов на основе выделенного из отходов SiO_2 позволит не только утилизировать отвалы обогатительных фабрик, но и решить вопрос вовлечения новых видов сырья в синтез востребованных соединений. Так например, пигменты синего цвета, в которых ион Co^{2+} используется в качестве хромофора, всегда вызывали интерес в промышленности – $CoAl_2O_4$ и Co_2SiO_4 [1]. Для уменьшения стоимости и токсичности таких соединений, необходимо снижать содержание кобальта, при этом сохраняя цветность. Целью нашего исследования было получение кобальтсодержащих материалов на основе аморфного SiO_2.

Получение пигментов на основе SiO_2 проводили путем пропитки влажного кремнегеля растворами формиата кобальта или смеси формиатов алюминия и кобальта. Формирование силиката Co_2SiO_4 и алюмината $CoAl_2O_4$ в продуктах отжига на фоне SiO_2 установлено при температурах 800-1050°С. Повышение температуры отжига улучшает кристалличность образовавшихся соединений, но приводит к уменьшению величины удельной поверхности аморфного кремнезема. Конечными продуктами являются порошки на основе SiO_2, окрашенные соответственно составу в сиреневый и ярко-синий цвета, что делает приемлемым их использование в качестве красящих наполнителей в керамической промышленности.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами научно-исследовательских работ ИХТТ УрО РАН.

1. Wei Wena, Jin-Cheng Yao et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. P. 4381–4384.

СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $NaYb_{1-X}Er_XGeO_4$ (X = 0.0–0.35) СО СТРУКТУРОЙ ОЛИВИНА

А.А. Меленцова, О.А. Липина, А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Представленное исследование направлено на синтез и изучение новых оптических материалов, проявляющих апконверсионные свойства. Данные люминофоры вызывают большой интерес из-за перспективности их использования в качестве активных сред для бесконтактных термометров, а так же биомаркеров при проведении медицинских исследований [1]. Большое влияние на люминесцентные характеристики соединений оказывают условия их получения [2], в частности, температура и время синтеза. Для уменьшения роли данных параметров нами впервые был использован отжиг в СВЧ-печи.

В ходе данной работы золь-гель методом с использованием микроволнового излучения была получена серия твердых растворов $NaYb_{1-x}Er_xGeO_4$ (x = 0.00-0.35), в качестве комплексообразователя применялась лимонная кислота. Конечные продукты синтеза имели орторомбическую структуру с пространственной группой *Pnma* (Z = 4).

Методом растровой электронной микроскопии изучена морфология поверхности порошков, определены средние размеры частиц.

На заключительном этапе изучены спектрально-люминесцентные свойства соединений в широком диапазоне длин волн. Измерены спектры апконверсонной эмиссии в интервале 400–900 нм (Рис. 1), предложена схема электронных переходов (Рис. 1).

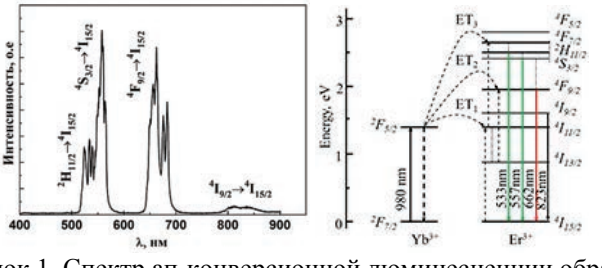


Рисунок 1. Спектр ап-конверсионной люминесценции образца $NaYb_{0.75}Er_{0.25}GeO_4$ (слева) и схема энергетических уровней и основных переходов в ионах Yb^{3+} и Er^{3+} (справа).

Установлено, что полосы при 500–600 нм и 625–725 нм вызваны переходами $^2H_{11/2}$,$^4S_{3/2}$ → $^4I_{15/2}$ и $^4F_{9/2}$ → $^4I_{15/2}$ в ионах Er^{3+}, соответственно, и являются следствием двухфотонных процессов. По результатам исследования концентрационной зависимости определено оптимальное соотношение Er^{3+}/Yb^{3+}, которое составило 1/3 (Рис 2*а*). Для подтверждения предложенной схемы электронных переходов была изучена зависимость интенсивности люминесценции $NaYb_{1-x}Er_xGeO_4$ от плотности мощности возбуждающего излучения. Дополнительно исследованы спектрально-кинетические свойства полученной серии.

Для оценки перспективности дальнейшего использования $NaYb_{0.75}Er_{0.25}GeO_4$ в качестве материала для бесконтактного датчика температуры с оптическим считыванием был выполнен расчет значений температурной чувствительности (Рис. 2).

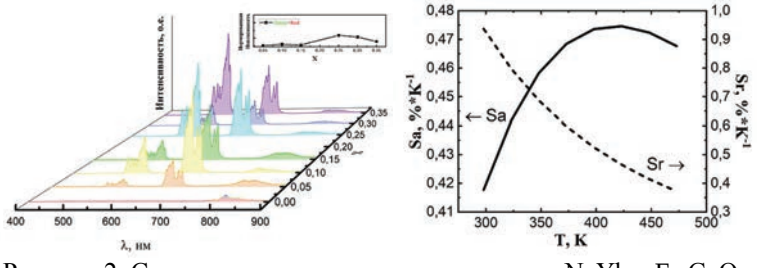


Рисунок 2. Спектры люминесценции германатов $NaYb_{1-x}Er_xGeO_4$ (x = 0.0–0.35) (слева) и абсолютная (S_a) и относительная (S_r) чувствительности измерения температуры образца $NaYb_{0.75}Er_{0.25}GeO_4$ (справа).

В рамках работы успешно применено микроволновое излучение для получения люминофоров, что позволило сократить в 10 раз время синтеза и температуру спекания на 200 градусов. Доказана перспективность использования образца $NaYb_{0.75}Er_{0.25}GeO_4$ в качестве чувствительного элемента бесконтактных термометров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант No. 20-13-00121.

1. Zhen W., Wei Z., Zhiyong Z., Xiongfei G. // J. Elsevier
2. Assaaoudi H., Shan G., Dyck N. et al. // CrystEngComm. 2013. V. 15. P. 4739.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ КВАЗИОДНОМЕРНЫХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ, ДОПИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗОМ

А.А. Мотрюк, Э.Н. Гатина, Т.П. Масленникова, В.Л. Уголков
ФГБУН ИХС РАН, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург,199034

Титанаты калия $K_2Ti_nO_{2n+1}$ в зависимости от *n* могут образовывать как слоистые, так и туннельные структуры из титан-кислородных октаэдров TiO_6 с расположенными в межслоевом пространстве катионами калия и применяться в качестве фотокатализаторов, электролитов, диэлектриков, сорбентов, а также как основа для композиционных материалов. В гидротермальных условиях происходит сворачивание зигзагообразных слоев слоистых титанатов в нанотубулярные структуры [1].

Целью данной работы являлся синтез наночастиц в системе K_2O–Fe_2O_3–TiO_2 в гидротермальных условиях, а также исследование термической устойчивости. Ранее было установлено влияние температуры синтеза гидротермальной обработки и состав исходных компонентов на получение допированных полититанатов калия [2, 3]. Установлено, что допирование титанатов катионами Cr и Fe приводит к изменению морфологии частиц (Cr-содержащих нанолистов и Fe-содержащих нанопроволок), а также уменьшению их размеров [2-4].

Образцы после гидротермальной обработки (температура 180-220°C, давление 6-10 МПа) исследовали методами РФА, ИК-спектроскопии, ДСК+ТГ, ПЭМ. После термообработки образцов полититанатов до 1100°C по данным РФА установлено, что образцы представляют собой соединения, соответствующие стехиометрии $K_2(Fe,Ti)_8O_{16}$ и $K_2Ti_4O_9$. Установлено влияние времени перемешивания исходных реагентов до гидротермального синтеза на скорость формирования титаната калия, допированного железом.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).

1. Zhang Y., Jiang Z., Huang J. et al. // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 79479-79510.
2. Sinel'shchikova O.Yu., Maslennikova T.P., Besprozvannykh N.V. et al. // Glass Phys. Chem. 2018. V. 44. P. 329-332.
3. Масленникова Т.П., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В. и др. // ЖПХ. 2017. Т. 90. С. 171-175.
4. Синельщикова О.Ю., Масленникова Т.П., Беспрозванных Н.В. и др. // ЖПХ. 2019. Т. 92. С. 510-515.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИЦИНСКОГО СПЛАВА НИТИНОЛА МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ И АТОМНО-СЛОЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Д.В. Назаров[1,2], Е.Б. Борисов[1], В.Ш. Суфияров[1], А.А. Попович[1], М.Ю. Максимов[1]

[1]*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия, 195221*

[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, Россия, 199034*

Среди материалов для изготовления медицинских имплантов наиболее успешными являются сплавы на основе титана, обладающие необходимыми биомеханическими свойствами [1]. Применение аддитивных технологий для 3D-печати является идеальным подходом для создания имплантов с учетом индивидуальных особенностей органов и тканей организма. Изготовление имплантов из титановых сплавов методами аддитивных технологий уже активно используется при протезировании костей ключиц, челюстно-лицевой области и дентальных имплантов, межпозвоночных дисков, суставов, лопаток и тазобедренных костей и т.д.

Однако персонализированный дизайн и механические свойства импланта не являются достаточным для их успешного применения. Не менее важными являются физико-химические характеристики поверхности, которые определяют скорость биоинтеграции, надежность приживления, безопасность. Основными проблемами для постоянных имплантов на основе сплавов титана является опасность биокоррозии и растворения потенциально опасных элементов сплава, а также относительно невысокая скорость биоинтеграции.

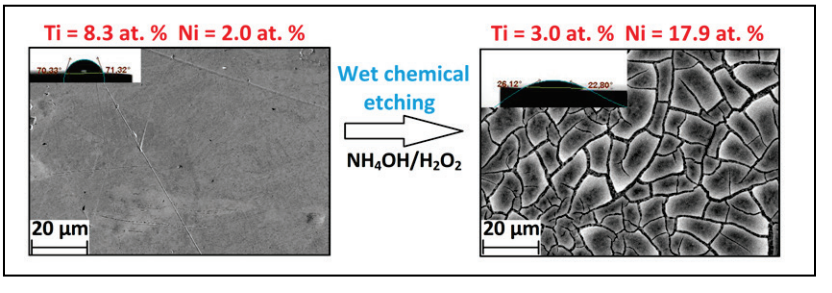
Для улучшения биосовместимости и биоактивности материалов на основе титана используются различные методы модифицирования поверхности. Среди них наиболее перспективными являются жидкофазное химическое травление (ЖХТ) [2,3] и атомно-слоевое осаждение (АСО) [4], известное в русскоязычной литературе также как молекулярное наслаивание (МН) [5]. ЖХТ при определённых условиях приводит к образованию развитого рельефа и морфологии поверхности материала, что может значительно ускорить и улучшить остеоинтеграцию имплантата. АСО позволяет покрывать материал сверхтонкими, но однородными и сплошными наноразмерными

покрытиями высокого качества, которые могут успешно препятствовать биокоррозии.

В данном исследовании в качестве исходных образцов для модифицирования поверхности использовались плоские и объемные образцы из медицинского сплава нитинола, полученные методом селективного лазерного спекания (СЛС). Особенности ЖХТ нитинола изучались с использованием стандартного для титановых сплавов кислотного травителя (H_2SO_4/HCl) и смесей пиранья (H_2SO_4/H_2O_2 и NH_4OH/H_2O_2).

Особенности изменения морфологии и рельефа полученных образцов изучались методами весового анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Состав поверхности исследовался методами энергодисперсионной рентгеновской микроскопии (ЭРМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Гидрофильность/гидрофобность, а также поверхностная энергия рассчитывалась на основе данных измерения контактных углов смачивания с использованием воды и дийодметана.

Полученные результаты показали, что жидкофазное химическое травление позволяет создавать развитый рельеф, а также изменять морфологию и состав поверхности нитинола в широком диапазоне. Более того, варьируя тип травителя, его состав и длительность травления возможно регулировать характеристики поверхности под различные области применения нитинола, в том числе создания имплантов, стэнтов, фиксаторов, креплений и т.д. Было обнаружено, что смеси пиранья являются более активными по сравнению со смесью H_2SO_4/HCl. Кроме того, травление в NH_4OH/H_2O_2 в течение 30–120 мин приводит к образованию иерархических микро/наноразмерных структур, которые чрезвычайно перспективны для улучшения остеоинтеграции материала импланта. При выдержке в течение 2 часов на поверхности нитинола образуются глубокие трещины, разделяющие плоские пластины размером не более 10–20 мкм. Такая морфология поверхности имеет перспективы для использования в медицине, поскольку размер пластин приближен к размеру таких клеток, как



остеобласты, фибробласты, мезенхимальные клетки и т. д. В то же время глубокие трещины могут способствовать образованию и росту отростков клеток.

Однако несмотря на ряд преимуществ, ЖХТ нитинола в смеси NH_4OH/H_2O_2 имеет серьезный недостаток. Для безопасного применения нитинола необходимо наличие достаточно толстого слоя биосовместимого оксида титана, предотвращающего биокоррозию и диффузию металлического Ni. Хотя нитинол считается коррозионностойким сплавом, содержащийся в нем никель чрезвычайно токсичен и канцерогенен. Тем не менее, недостатки состава поверхности, полученной химическим травлением, можно легко устранить нанесением биосовместимого покрытия, позволяющего сохранить морфологию и рельеф поверхности.

В связи с этим нами была разработана методика осаждения поликристаллического нанослоя оксида титана со структурой анатаза методом АСО при температурах 200-300°С. В качестве исходных реагентов использовались $TiCl_4$ и H_2O. Толщина нанесенного слоя за 400 циклов составляла примерно 40 нм. Данные сканирующей СЭМ показали, что разработанная технология нанесения покрытия позволяет сохранить рельеф поверхности, полученный методом ЖХТ.

Исследования по химическому травлению нитинола выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики на 2021-2023 годы (Проект СП-1934.2021.4), исследования по атомно-слоевому осаждению проводились при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-73-00093, https://rscf.ru/project/22-73-00093/).

1. Kaur M., Singh K. // Mater. Sci. Engin. C. 2019. V. 102. P. 844–862.
2. Nazarov D.V., Smirnov V.M., Zemtsova E.G. et al. // ACS Biomater. Sci. Engin. 2018. V.4. P. 3268-3281.
3. Nazarov D., Rudakova A., Borisov E., Popovich A. // Materials. 2021. V. 14. P. 7683.
4. George S.M. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 111-131.
5. Malygin A.A., Drozd V.E., Malkov A.A., Smirnov V.M. // Chem. Vapor Deposit. 2015. V. 21. P. 216-240.

МОРФОЛОГИЯ ОКСИДА КОБАЛЬТА, ПОЛУЧАЕМОГО В РЕАКЦИЯХ SCS С РАЗЛИЧНЫМ ТОПЛИВОМ

К.В. Нефедова, Л.В. Ермакова, В.Д. Журавлев
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Шпинель Co_3O_4 привлекает интерес с 1970-х г.г. в связи с ее использованием во многих отраслях промышленности. Давно известно, что Co_3O_4 является активным и стабильным катализатором не только выделения и восстановления кислорода, но и электроокисления органических соединений в щелочных средах [1]. В качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) нанокристаллы Co_3O_4 могут обеспечить высокую обратимую емкость до 980 мА·ч/г после 250 циклов при плотности тока 100 мА/г. Такие характеристики при циклировании могут быть полезны для дальнейшего развития ЛИА следующего поколения [2].

Метод Solution Combustion Synthesis (SCS) представляет большие возможности для получения функциональных материалов широкого спектра дисперсности, морфологии в рамках единой технологической платформы. В настоящей работе продемонстрированы возможности SCS для получения порошков Co_3O_4 с разнообразной морфологией за счет вариаций в составе двухкомпонентного топлива и физического состояния исходных реагентов.

В качестве исходных веществ использовали раствор нитрата кобальта с содержанием 103 г/л Co^{2+}, соли $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $CoCO_3 \cdot nCo(OH)_2 \cdot xH_2O$, а в качестве восстановителя - аминоуксусную кислоту (глицин), мочевину и лимонную кислоту 1-водную.

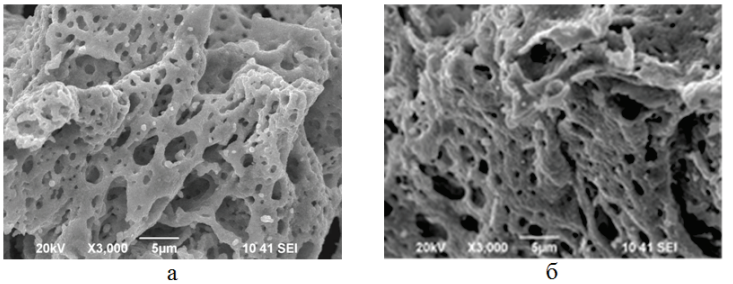
Были исследованы три варианта получения Co_3O_4 (Табл. 1): 1) в 100 см^3 раствора нитрата кобальта вносили лимонную кислоту и мочевину в различных соотношениях; 2) в 70-100 см^3 раствора нитрата кобальта вносили лимонную кислоту и глицин в различных соотношениях; 3) нитрат кобальта, нитрат и карбонат кобальта смешивали в сухом виде и перемешивали с различным содержанием восстановителя в расчете на получение 32,72 г Co_3O_4.

Исходные растворы и реакционные смеси помещали в 1 дм^3 цилиндрический алюминиевый реактор и нагревали на электрической плите при 400-450ºС. В процессе нагревания кристаллогидрат нитрата кобальта плавился в кристаллизационной воде, при дальнейшем нагревании из реакционных растворов происходило выпаривание воды и формирование геля. Последний сгорал до полного обезвоживания,

образуя твердую фазу в виде порошка разной дисперсности и морфологии. Прекурсоры подвергали помолу и отжигу при 850ºС для формирования монофазного Co_3O_4. Синтез выполняли в расчете на получение 13 - 33 г Co_3O_4. В результате синтеза полученные образцы после отжига при 850ºС по результатам СЭМ (сканирующая электронная микроскопия) представляли собой агломераты частиц (Рис. 1-4) различной морфологии.

Таблица 1. Условия SCS Co_3O_4.

№ оп.	Условия эксперимента, φ				Примечание
	Мочевина	Глицин	Лимонная кислота	∑ φ	
1	-	1,0	0,55	1,55	из раствора
2	-	0,7	0,81	1,51	из раствора
3	0,5	0,73	-	1,23	из раствора
4	0,5	-	0,91	1,41	из раствора
5	0,5	-	1,0	1,5	сухая соль
6	0,4	-	1,4	1,8	сухая соль
7	1	-	1,8	2,8	2 сухих соли
8	-	0,78	0,65	1,43	2 сухих соли



а б

Рисунок 1. Морфология порошка Co_3O_4: а) об.1/850°С и б) об.2/850°С.

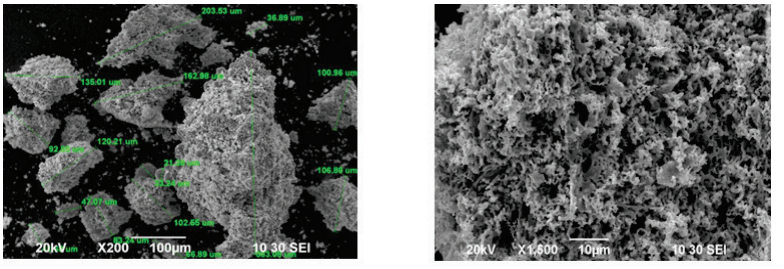


Рисунок 2. Морфология порошка Co_3O_4 а) об.3/850С

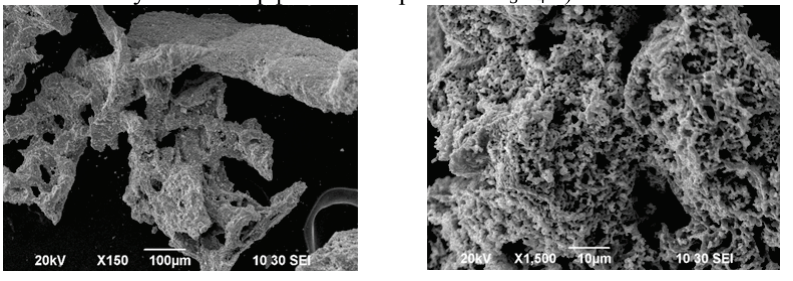


Рисунок 3. Морфология порошка Co_3O_4 а) об.5/850°С

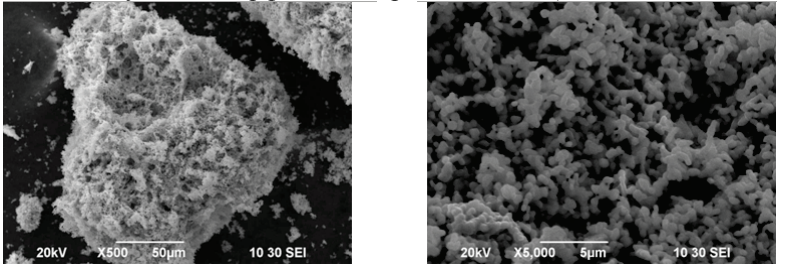


Рисунок 4. Морфология порошка Co_3O_4 а) об.8/850°С

В результате исследования установлено влияние вида топлива, соотношения топлива/окислитель и агрегатного состояния исходных компонентов на дисперсность и морфологию оксида кобальта, полученного методом SCS.

1. Hamdani M., Singh R.N., Chartier P. // Int. J. Electrochem. Sci. 2010. V. 5. P. 56 – 77.
2. Ge D., Wu J., Qu G. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 13509-13153.

СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА И ПЕРЕНОС ЗАРЯДА В $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$

С.С. Никитин[1,2], А.А. Марков[2,3], О.В. Меркулов[2,3], М.В. Патракеев[1]
[1]ИФТТ РАН, ул. Академика. Осипьяна, 2, Черноголовка, 142432
[2]ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090
[3]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Перовскитоподобные ферриты лантана-стронция $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ обладают хорошим сочетанием кислород-ионной и электронной проводимости и окислительно-восстановительной стабильности, поэтому привлекают большое внимание как перспективные материалы кислородных мембран и электродов твердооксидных электролизных и топливных элементов. Соотношение La:Sr задает среднюю степень окисления железа и концентрацию кислородных вакансий и, следовательно, сильно влияет на функциональные свойства материала. Наибольшей кислород-ионной и дырочной проводимостью обладает состав $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ [1]. Тем не менее, электронная проводимость оксида в восстановительной атмосфере не достигает 1 См·см$^{-1}$, что существенно ограничивает возможности его применения. Эта проблема не может быть решена путем изменения соотношения лантана к стронцию. Еще одним серьезным недостатком этого материала является его относительно высокое тепловое расширение.

В последнее время несколько модифицированный состав $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ привлек значительное внимание как многообещающий электродный материал. В ряде работ сообщается, что внедрение молибдена в $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ повышает стабильность оксида в восстановительных условиях и улучшает его электродные характеристики [2]. Особенности функционирования $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ в качестве анода [3], катода [4], и электродов симметричных ячеек ТОТЭ [2,5] изучены достаточно хорошо. В то же время механизмы улучшения электрохимических характеристик $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ при замещении молибденом до конца не ясны и заслуживают изучения.

Настоящая работа направлена на изучение дефектной структуры, термодинамических и транспортных свойств $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ с целью выяснения природы эффектов, связанных с введением молибдена и приводящих к улучшению электродных характеристик феррита.

Перовскитоподобный оксид $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ синтезирован глицин-нитратным методом с максимальной температурой синтеза

1350°C. Данные рентгеновской дифракции получены на дифрактометре X'Pert PRO с Cu-K_α излучением при комнатной температуре и в диапазоне 500-900°C на воздухе. Анализ полученных данных методом Ритвельда выполнен с использованием программного обеспечения GSAS-II. Содержание кислорода в $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе и температуры измерено методом кулонометрического титрования в двойной электрохимической ячейке. Электропроводность в зависимости от температуры и парциального давления кислорода измерена четырехзондовым методом на постоянном токе при использовании образца размером 2 × 2 × 15 мм.

$La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$, синтезированный глицин-нитратный методом и спеченный при 1350°C, имеет орторомбическую решетку, которая при нагреве переходит в ромбоэдрическую, а затем в кубическую. Данные по содержанию кислорода в диапазоне парциальных давлений кислорода от 10^{-20} до 0.5 атм при температуре 750-950°C использованы для термодинамического моделирования равновесия дефектов в оксиде. В модели предполагалось, что реакции окисления, диспропорционирования и электронного обмена между железом и молибденом участвуют в образовании дефектов. Содержание кислорода в оксиде в равновесном с окружающим воздухом состоянии при комнатной температуре меньше 3, поэтому модель дефектной структуры предполагает, что часть кислородных вакансий недоступна для внедрения ионов кислорода. Экспериментальные данные были хорошо аппроксимированы моделью (Рис. 1), что позволило определить концентрации носителей заряда в $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$.

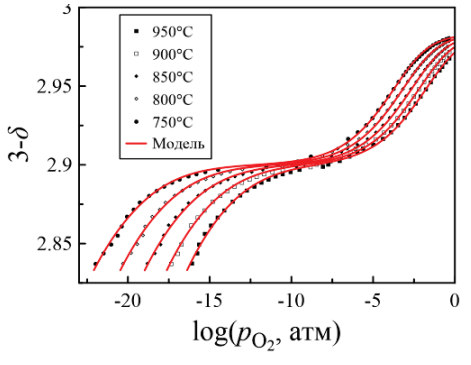


Рисунок 1. Содержание кислорода в $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$. Символами показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты модельного расчета.

Для анализа электропроводности оксида использован общий для перовскитоподобных составов подход, предполагающий участие электронов, дырок и ионов кислорода в переносе заряда. Носителями n-

типа в $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ служат ионы Fe^{2+} и Mo^{5+}, которые перемещаются по ионам Fe^{3+} и Mo^{6+}, носители p-типа – ионы Fe^{4+}, которые перемещаются по доступным ионам Fe^{3+}. Ионными носителями заряда являются ионы кислорода, которые могут перемещаться по доступным анионным вакансиям. Хорошее согласие между экспериментальными и модельными данными по электропроводности (Рис. 2) позволило определить средние подвижности ионов кислорода, носителей заряда электронного и дырочного типа, составляющие примерно 10^{-5}, 0.007 и 0.07 $см^2 \cdot В^{-1} \cdot с^{-1}$ с энергиями активации 0.80±0.02, 0.34±0.01 и 0.23±0.01 эВ соответственно. Сравнение с $La_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ показывает, что замещение 10% Mo обеспечивает существенное увеличение как концентрации, так и подвижности носителей n-типа, что приводит к почти трехкратному увеличению электронной проводимости в восстановительных условиях при сохранении высокого уровня ионной проводимости.

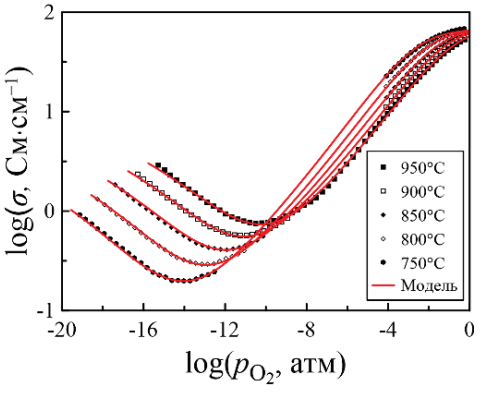


Рисунок 2. Электропроводность $La_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$. Символами обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты модельного расчета.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 21-79-30051).

1. Patrakeev M.V., Bahteeva J.A., Mitberg E.B. et al. // J. Solid State Chem. 2003. V. 172. P. 219–231.
2. Wu M., Cai H., Jin F. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 2682–2690.
3. Wang L., Fan Y., Li J. et al. // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 24106–24114.
4. Wang S., Feng Y., Wang D. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 6359–6363.
5. Cai H., Zhang L., Xu J. et al. // Electrochim. Acta. 2019. V. 320. P. 1–14.

ВЛИЯНИЕ ВАЛЕНТНОСТИ ИОНА ЦЕРИЯ (III)/(IV) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Ю.О. Никитина, Н.В. Петракова, А.Ю. Дёмина, В.С. Комлев, С.М. Баринов
ИМЕТ РАН, Ленинский пр-т, 49, Россия, 119334

Биокерамика на основе фосфатов кальция, в частности гидроксиапатита (ГА), широко используется в качестве имплантат для замещения дефектов костной ткани [1]. В настоящее время активно ведутся работы по модификации структуры ГА ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Данный интерес вызван тем, что ионы РЗЭ обладают рядом уникальных для медицины свойств, а именно: антибактериальной и противоопухолевой активностью, а также магнитными, каталитическими и оптическими свойствами [2]. Настоящая работа направлена на модификацию структуры ГА ионами церия, соединения которого активно используются в медицине в качестве антибактериальных и противоопухолевых агентов. Также, данный ион способен к фотолюминесценции в видимой области спектра, что делает его перспективным для применения в оптической диагностике [2].

Ионы церия имеют переходную валентность: (II), (III) и (IV). Известно, что у стабильного Ce (IV) по сравнению с Ce (III) сильно снижена антибактериальная, противоопухолевая и фотолюминесцентная активность. Таким образом, наиболее перспективным является материал на основе ГА, содержащий Ce (III). Известно, что получение керамики на основе ГА сопровождается высокотемпературными процессами, при которых возможно оказывать влияние на валентность иона Ce, изменяя атмосферу обжига. Традиционно биокерамику на основе фосфатов кальция, в том числе и ГА, получают обжигом при температурах выше 1000°C в воздушной среде [3]. В данных условия ожидается стабилизация Ce (IV), для стабилизации Ce (III) необходимо использовать восстановительную среду обжига [4].

Таким образом, целью данной работы было получение биокерамики на основе ГА, активированного ионами церия для придания антибактериальной, противоопухолевой и фотолюминесцентной активности. Были проведены исследования влияния введение ионов церия, а также его валентности на формирование структуры ГА, микроструктуры и свойств керамики на его основе, в зависимости от условий термообработки.

Исследование выполнено в рамках государственного задания (№ 075-00715-22-00).

1. Баринов С.М., Комлев В.С. // Неорг. матер. 2016. Т. 52. С. 383-391.
2. Uskoković V. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 11443–11465.
3. Zaichick S., Zaichick V., Karandashev V. et al. // Metallomics. 2011. V. 3. P. 186-194.
3. Petrakova N.V., Nikitina Yu.O., Egorov A.A. et al. // J. Phys. Conf. Series. 2021. V. 1942. P. 012036.
4. Nikitina Yu.O., Petrakova N.V., Demina A.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. P. 1067–1072.

СИНТЕЗ И СТАБИЛЬНОСТЬ ЦЕПОЧЕК КРАСНОГО ФОСФОРА ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ ВО ВНУТРЕННИХ ПОЛОСТЯХ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.В. Окотруб[1], А.А. Федосова[1], О.А. Гурова[1], Л.Г. Булушева[1]
D.V. Rybkovskiy[2], V.O. Koroteev[3], A.L. Chuvilin[3], A. Impellizzeri[4], C.P. Ewels[4]

[1]*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*
[2]*Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205 Moscow, Russia*
[3]*CIC NanoGUNE, Tolosa Hiribidea 76, E-20018, San Sebastian, Spain*
[4]*Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France*

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают замкнутым внутренним пространством, которое может быть заполнено различными соединениями. Такие гибридные структуры имеют отличную от исходных соединений электронную структуру и могут быть использованы в качестве электрохимических материалов, сенсоров и пр. Нами проведено заполнение ОУНТ фосфором, исследовано строение и некоторые физико-химические свойства полученных материалов.

Образцы были синтезированные ампульным методом. Морфология и химическое состояние углерода и фосфора были проанализированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), методами термогравиметрического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения.

Заполнение ОУНТ фосфором привело к формированию во внутренней полости цепочек, близких по строению к волокнистому красному фосфору. На основе совместного экспериментального и теоретического исследования показано, что в полостях среднего диаметра (1,6-2,9 нм) фосфор образует линейные цепи P8]P2 и сшитые двойные цепи, характерные для кристаллических форм красного фосфора. Термогравиметрические измерения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия выявили до 8 ат.% элементарного фосфора. Идентифицирован характерный в КРС спектроскопический сигнал от сшивки фосфорных цепей внутри ОУНТ. Использование материала ОУНТ, заполненного фосфором в качестве анодного материала для Li-ионных аккумуляторов, продемонстрировало

увеличение удельной емкости в 2,5 раза, по сравнению с чистыми нанотрубками.

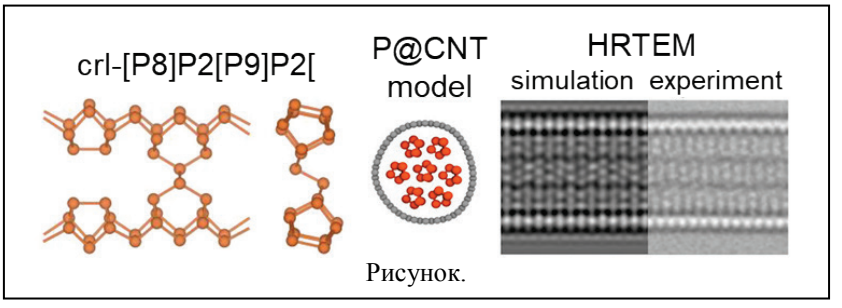


Рисунок.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-13-00219).

1. Vorfolomeeva A.A., Pushkarevsky N.A., Koroteev V.O. et al. // Inorg. Chem., послана в печать.

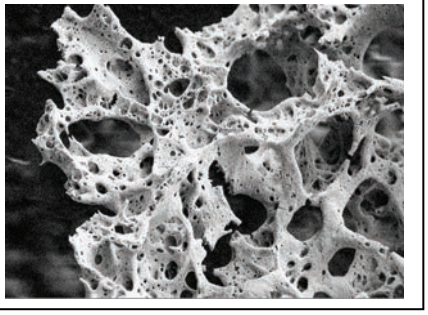
2. Rybkovskiy D.V., Koroteev V.O., Impellizzeri A. et al. // ACS Nano. 2022. V. 16. P. 6002-6012.

ЯВЛЕНИЕ ГЕНЕРИРОВАНИЯ ЗАРЯДОВ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ SOLUTION COMBUSTION SYNTHESIS: НАБЛЮДЕНИЕ, СУЩНОСТЬ, ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

А.А. Остроушко, Т.Ю. Максимчук, И.Д. Гагарин, Е.В. Кудюков, А.Е. Пермякова, О.В. Русских
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Явление генерирования электрических зарядов [1] высокой плотности при реализации методов синтеза сложных оксидов в реакциях горения – достаточно новый процесс, который не был известен ранее, несмотря на широкое применение указанной группы методов (Solution Combustion Synthesis) [2].

Для наблюдения генерирования зарядов при горении органо-нитратных композиций нами используется измерение разности потенциалов земля – прекурсор при помощи измерителя параметров электростатического поля (ИПЭП-1). Такая разность потенциалов достигает значений от нуля до сотен вольт.



Генерирование зарядов обусловлено ионизацией выделяющихся газов и уносом в окружающую среду молекулярных частиц положительного или отрицательного знака, что зависит от преимущественного состава газообразных продуктов. Это явление определяется также наличием в получаемом оксидном материале металлов с лабильной степенью окисления [3] (СО), их тенденцией к повышению или понижению СО относительно основного состояния в сложном оксиде.

Генерирование зарядов в существенной мере влияет на формирование морфологии оксидных материалов (см. Рис.) из-за возникающих между получаемыми наночастицами сил взаимного отталкивания. Это в свою очередь позволяет изменить температуру интенсивного спекания компактизированных порошков оксидных материалов или покрытий на сотни градусов за счет наличия

избыточной поверхностной энергии, подобрать оптимальные условия спекания слоистых композиций в одном цикле. К таким композициям могут быть отнесены сборки для твердооксидных топливных элементов, электрохимических генераторов кислорода и других устройств, включающих оксидные материалы разной природы. Есть примеры влияния генерирования зарядов также на формирование фазового состава [4] и непосредственно на функциональные свойства сложных оксидов, включая магнитные характеристики.

Возможно целенаправленное регулирование процессов генерирования зарядов путем обоснованного выбора состава исходных органо-нитратных прекурсоров. Получены данные о влиянии на генерирование зарядов внешнего электромагнитного поля и других факторов. Результаты исследований запатентованы и представляют интерес для практического использования. Возможность генерирования зарядов, по крайней мере, необходимо учитывать, как один из существенных факторов, влияющих на формирование сложнооксидных материалов, помимо температуры горения, количества выделяющихся газов.

Исследования процессов генерирования зарядов при синтезе сложных оксидов в реакциях горения органо-нитратных прекурсоров проводились в ходе получения материалов (с введением различных допантов) на основе манганитов лантана, диоксида церия, оксидов празеодима, гексаферрита стронция, двойных перовскитов, включающих стронций, молибден, никель, магний и т.д. Дальнейшие исследования в области изучения генерирования зарядов при синтезе сложных оксидов имеют перспективы в научном и практическом плане. Получены новые результаты, указывающие на влияние внешних электромагнитных полей на формирование магнитных свойств оксидных материалов в зависимости от интенсивности генерирования зарядов в прекурсорах при синтезе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-00718).

1. Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Maksimchuk T.Y. // Ceram. Int.. 2021. V. 47. P. 21905-2191.

2. Varma A., Mukasyan A., Rogachev A., Manukyan K. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 14493−14586.

3. Ostroushko A.A., Maksimchuk T.Yu., A. E. Permyakova A.E., Russkikh O.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 799–809.

4. Filonova E.A., Russkikh O.V., Skutina L.S. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. P. 35910-35922.

ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕННИЙ СИСТЕМЫ $SrMoO_4$-$BiVO_4$-$Bi_2Mo_3O_{12}$ ПО ДАННЫМ *Ab initio* РАСЧЕТОВ

Е.А. Панкрушина[1], З.А. Михайловская[1], А.В. Ушаков[2]
[1]*ИГГ УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110*
[2]*ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108*

В последние годы использование функциональных материалов со структурой шеелита ABO_4 на основе $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$ перспективно во многих технологических областях, благодаря их потенциальному промышленному применению в качестве фотокатализаторов, пигментов, а также в сцинтилляционных детекторах, твердотельных лазерах и т.д. [1-2]. Свойства этих сложных оксидов сильно зависят от природы и концентрации допантов, а также от методологии синтеза [3]. Теория функционала плотности – мощный теоретический метод расчета электронной структуры соединений и, соответственно, оценке фотокаталитических свойств.

В настоящей работе исследованы соединения системы $SrMoO_4$-$BiVO_4$-$Bi_2Mo_3O_{12}$, образующие семейство с общей формулой $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$, (область гомогенности $x \leq 0.45$ при $y = 0$, $y < 0.05$ при $x = 0$). Сложные оксиды синтезированы по стандартной керамической технологии и аттестованы методом рентгенофазового анализа, оценка ширины запрещённой зоны сделана методом Кубелки-Мунка по данным спектров диффузного рассеяния порошков. Выявлены полосы поглощения в УФ и фиолетовой части спектра, соответствующие поглощению MoO_4/VO_4 кластеров. По кривым отражения были определены значения ширины запрещенной зоны. Показано, что с ростом концентрации Bi происходит существенное снижение ширины запрещенной зоны до значений 2.7 – 2.8 эВ соответственно. Введение второго допанта V также снижает значение запрещенной щели, но не существенно.

Целью настоящего исследования является изучение электронной структуры серии $Sr_{1-1.5x-y}Bi_{x+y}Mo_{1-y}V_yO_4$ по данным теории функционала плотности (DFT). Для оценки фотокаталитических свойств были рассчитаны плотности состояний для четырех виртуальных кристаллов: $SrMoO_4$, $SrMo_{0.875}V_{0.125}O_4$, $Sr_{0.75}Bi_{0.125}MoO_4$, $Sr_{0.75}Bi_{0.125}Mo_{0.875}V_{0.125}O_4$. По результатам *ab initio* расчетов плотности состояний (Рис. 1) установлено, что для всех кристаллов верхняя часть валентной зоны обусловлена только состояниями O 2p. Зона проводимости для

виртуального кристалла $SrMoO_4$ обусловлены состояниями O 2p и Mo 4d, последнее согласуется с литературными данными [4]; в то время как для кристалла $Sr_6BiMo_8O_{32}$ примешиваются зоны Bi 6p, для кристалла $Sr_8Mo_7VO_{32}$ примешиваются зоны V 3d, для $Sr_6BiMo_7VO_{32}$ валентная состоит из состояний O 2p, Mo 4d, Bi 6p и V 3d. Причем для $Sr_8Mo_7VO_{32}$ вклад состояний V 3d более значителен, чем вклад Mo 4d, ширина запрещенной зоны равна 3.38 эВ. Для кристалла $Sr_6BiMo_8O_{32}$ вклад Bi 6p доминирует над вкладом Mo 4d, ширина запрещенной зоны равна 2.10 эВ. Интересна ситуация для кристалла $Sr_6BiMo_7VO_{32}$, где вклад Bi 6p является наиболее доминирующим, а ширина запрещенной зоны равна 2.25 эВ.

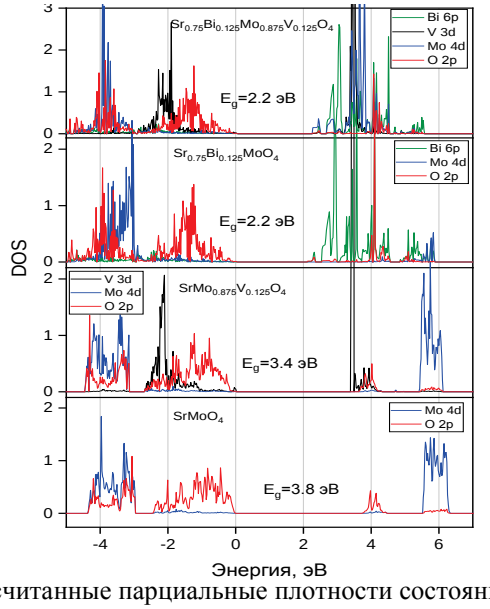


Рисунок. Рассчитанные парциальные плотности состояний (DOS) для четырех виртуальных кристаллов $SrMoO_4$, $SrMo_{0.875}V_{0.125}O_4$, $Sr_{0.75}Bi_{0.125}MoO_4$, $Sr_{0.75}Bi_{0.125}Mo_{0.875}V_{0.125}O_4$. Уровень Ферми смещен в 0.

Сравнивая полученные расчетные данные, можно сделать вывод, что внедрение V в подрешётку Mo приводит к уменьшению запрещенной зоны, но значимо она не сужается относительно незамещенного $SrMoO_4$, что подтверждает предположение, высказанное по результатам диффузеого отражения. Однако следует отметить, что

значимое сужение запрещенной зоны происходит основном за счет состояний Bi, так как ширина ее для кристаллов $Sr_6BiMo_8O_{32}$ и $Sr_6BiMo_7VO_{32}$ практически равны.

Таким образом по данным расчётов электронных спектров замещенных молибдатов стронция было показано, наблюдается существенное уменьшение ширины запрещенной зоны за счет 6p электронов Bi и изменении энергий 4d электронов Mo входе искажения молибден-кислородных полиэдров. Значения энергий запрещённой зоны допированных молибдатов стронция соответствуют поглощению в фиолетовом и ближнем УФ диапазоне, а значит данные соединения могут являться перспективными соединениями в области фотохимии в том числе и в видимом диапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-73-10048). Порошки сложных оксидов синтезированы с использованием ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН (программа развития ЦКП осуществляется в рамках гранта МинНауки и ВО РФ, соглашение No. 075-15-2021-680).

1. Frank M., Smetanin, S. N. M. et al. // Opt. Laser Technol. 2019. V. 111. P. 129-133.
2. Künzel R., Umisedo N. K., Okuno E. et al. // Ceram. 2020. V. 46. P. 15018-15026.
3. Guo H.H., Zhou D., Pang L. X. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 2365-2373.
4. Vali R. // Comput. Mater. Sci. 2011. V. 50. P. 2683-2687.

ЛОКАЛЬНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Ca_9La(PO_4)_{7(1-x)}(VO_4)_x:Eu^{3+}$ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ ВИТЛОКИТА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Е.А. Панкрушина[1], Д.В. Дейнеко[1,2], С.М. Аксенов[1]
[1]*Лаборатория Арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 184209*
[2]*МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991*

Синтез и изучение свойств соединений со структурным типом витлокита (или β-$Ca_3(PO_4)_2$) с общей формулой $Ca_{10.5-0.5(x-2y-3z)}A^+_xB^{2+}_yR^{3+}_z(TO_4)_7$, где A^+ – Li, Na, K; B^{2+} –Ca, Sr, Cu, Zn, Fe, Ni; R^{3+} – REE^{3+}, Bi^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, In^{3+}; T – P^{5+}, V^{5+} является стремительно развивающимся направлением, ориентированным на создание новых материалов с заранее заданными свойствами, в первую очередь оптическими [1]. Наличие большого числа позиций разного размера, а также возможные вакансии, позволяет осуществлять широкий спектр как гомовалентных, так и гетеровалентных катионных замещений, что позволяет получать большое число новых соединений в данном структурном типе [2]. В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) является одним из ведущих методов, позволяющих на уровне ~1 мкм решать главную задачу материаловедения, связанную с установлением локальных структурных особенностей в привязке к основным закономерностям «состав – структура – свойства». Целью работы было изучение влияния гетеровалентных анионных замещений на локальную структуру твердого раствора $Ca_9La(PO_4)_{7(1-x)}(VO_4)_x:Eu^{3+}$ методом спектроскопии комбинационного рассеяния.

Колебательные моды чистого β-$Ca_3(PO_4)_2$ расположены в пяти четко обособленных диапазонах, соответствующих внутренним колебаниям [1005–1094 см$^{-1}$ (ν_3), 940–970 см$^{-1}$ (ν_1), 545–634 см$^{-1}$ (ν_4) и 403–476 см$^{-1}$ (ν_2)] и решеточным колебаниям PO_4-тетраэдров (170–345 см$^{-1}$) [3].

На Рис. 1 показано, что наблюдаемый спектр $Ca_9La(PO_4)_7$ (x = 0) практически идентичный спектру чистого β-$Ca_3(PO_4)_2$, так как атомы фосфора находятся в тетраэдрическом окружении кислорода (образуя прочно связанные молекулярные анионы PO_4^{3-}), которые образуют связь с катионами Ca^{2+} посредством относительно слабых дальнодействующих ионных сил. В этой связи небольшие концентрации

допанта (La) в подрешетке Ca не ярко сказываются на колебательных свойствах (катионы редкоземельных элементов статистически разупорядочены по крупным *M*1-3 позициям структуры [4]).

При увеличении значения *x* в ряду твердого раствора в общем случае наблюдается дрейф характеристических мод PO_4-тетраэдров в сторону меньших значений рамановского сдвига, а также их уширение (Рис. 1). Проявление колебаний VO_4-тетраэдров наблюдается в двух спектральных диапазонах, соответствующих валентным модам V–O (950–750 см$^{-1}$) и сочетанию деформационных мод V–O–V с поступательными и вращательными модами групп VO_4 и смещения катионов Ca^{2+} (450–50 см$^{-1}$) [5]. Положение моды, характеризующей колебание $\nu_1(PO_4)$ ~968 см$^{-1}$ изменяется монотонно с увеличением значения *x* вплоть до ~956 см$^{-1}$, что связано с внедрением в структуру катиона V^{5+} с большим ионным радиусом сравнению с катионом P^{5+} и, соответственно, искажением PO_4- тетраэдров. Положение ν_1 является функцией постоянной силы растяжения P–O в фосфатах и, как правило, уменьшается с уменьшением постоянной силы. То есть V^{5+} заметно влияет на силовую константу связей P–O в ряду твердого раствора. Поскольку связи P-O достаточно жесткие (что и сопровождается почти линейной зависимостью $\nu_1(PO_4)$ от значения *x*), то большая часть деформаций будет проявляться в более слабых связях V–O.

По данным [6] в системе $Ca_{10.5}(PO_4)_{7(1-x)}(VO_4)_x$ при x = 0.6 наблюдается значительное увеличение эффекта второй оптической гармоники, что связано с началом локализацией ванадия преимущественно в *T*1O_4-тетраэдрах. В настоящей работе наблюдается полное отсутствие эффекта второй оптической гармоники при значениях x = 0.2 и 0.4. Это свидетельствует об изменении пространственной группы при увеличении значения *x*, что также проявляется в немонотонной зависимости положения валентных и деформационных колебаниях VO_4-тетраэдров. Зависимости ν от *x* претерпевают разрывы хода прямой в интервале значений от x = 0.4 до x = 0.6, что также свидетельствует о фазовом переходе от ацентричной пространственной группы *R*3*c* к центросимметричной *R*-3*c*.

Таким образом, искажения VO_4- и PO_4-тетраэдров могут вызвать изменение локального окружения люминесцентного иона Eu^{3+}. Последнее, вероятно, может быть причиной, например, повышенной термической стабильности [7] и увеличения интенсивности люминесценции.

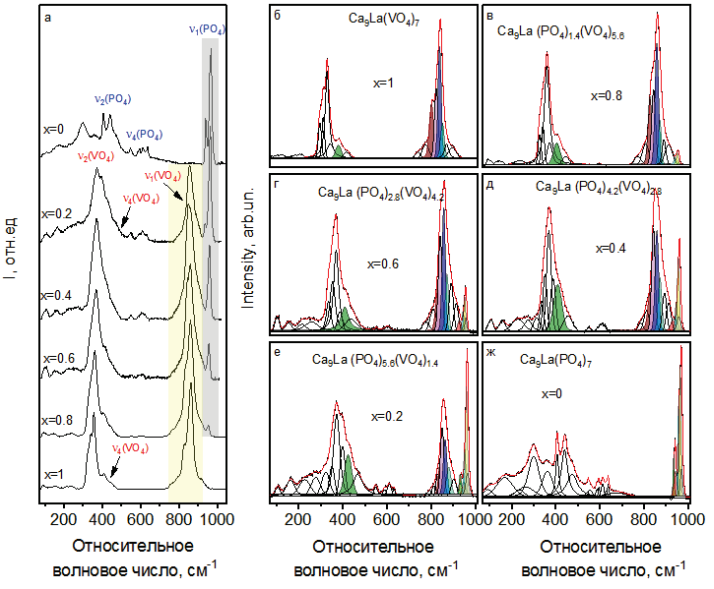


Рисунок 1. Спектры комбинационного рассеяния твердого раствора $Ca_9La(PO_4)_{7(1-x)}(VO_4)_x:Eu^{3+}$ (а) и разложение каждого из них на составляющие (б – ж). Цветом выделены наиболее «чувствительные» моды фосфатных и ванадатных тетраэдров.

Работа выполнена в рамках НИР №122011300125-2, а также Стипендии Президента РФ (СП-СП-859.2021.1).

1. Deyneko D.V., Aksenov S.M., Nikiforov I. et al. // Cryst. Growth Des. 2020. V. 20. P. 6461-6468.
2. Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Lazoryak B.I. et al. //Dalton Trans. 2022. V. 51. P. 655–663.
3. Kovyazina S.A., Perelyaeva L.A., Leonidova O.N. et al. //Cryst. Reports. 2004. V. 49. P. 211-214.
4. Deyneko D.V., Spassky D.A., Morozov V.A. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 3961–3971.
5. Grzechnik A. // Chem. Mater. 1998. V.10. P. 1034.
6. Deyneko D.V., Titkov V.V., Aksenov S.M. et al. // IOP Conf. Series. Mater. Sci. Engineer. 2020. V. 921. P. 012005.
7. Dai M., Qiu K., Zhang P. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electronics. 2019. V 30. P. 9184–9193.

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМЕЩЕННЫХ НИОБАТОВ ВИСМУТА ПИРОХЛОРОВ ПУТЕМ СОДОПИРОВАНИЯ

И.В. Пийр, М.С. Королева, А.Г. Краснов
Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167982

Многообразие составов замещенных ниобатов висмута определяет широкий спектр их потенциальных приложений (как высокочастотных конденсаторов, материалов для твердых электролитов, электродных материалов, мембран, электрохимических датчиков). Регулирование дефектной структуры оксидных пирохлоров путем гетеровалентного допирования позволяет существенно изменять дефектности катионных и анионных подрешеток и, соответственно, функциональные свойства соединений (электронную и ионную составляющие проводимости, диэлектрические характеристики, магнитные свойства). В работе представлены результаты синтеза и исследования замещенных магнийсодержащих ниобатов висмута в системах $Bi_{1.5-x}M_xMgNb_{1.5}O_{7-\delta}$ где M – s- и d-элементы (Na, Li, Cu, Ru). Методом структурного анализа, квантовохимическим расчетами установлено преимущественное распределение атомов допантов в A-позициях структуры пирохлора ($A_2B_2O_6O'$). В случае высокого уровня легирования атомами d-элементов могут быть получены соединения с достаточно большой концентрацией заместителя и распределением его значительной доли в B-позициях. По величине энергии запрещенной щели данные соединения можно отнести к классу широкозонных полупроводников. Полученные в ходе квантовомеханических (DFT) расчетов и экспериментально определенные по оптическим спектрам значения ширины запрещенной зоны находятся в хорошем согласии.

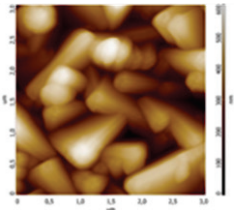
Исследование электрических свойств замещенных ниобатов висмута показывает смешанную проводимость, подтверждает зависимость доминирования электронного или ионного типа проводимости от природы и содержания допанта.

Работа выполняется при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-01058).

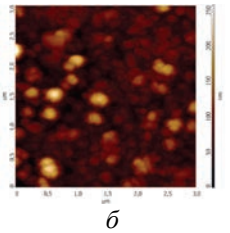
ТОПОЛОГИЯ ПЛЕНОК PbS, ЛЕГИРОВАННЫХ ЙОДОМ

А.В. Поздин[1], И.О. Селянин[2], Е.С. Борисова[1], Л.Н. Маскаева[1,3]
[1]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира 28, Екатеринбург, 620002
[2]Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620990
[3]Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира 22, Екатеринбург, 620062

Сульфид свинца PbS - представитель широко распространенного семейства узкозонных полупроводников (0.41 эВ при 300 K), перспективность использования которого в качестве фотодетекторов, фотокатализаторов, фотоэлектродов, датчиков для определения токсичных соединений в воздушной и водной средах, преобразователей солнечной энергии обусловлена как простотой его синтеза, так и уникальными функциональными свойствами. Возможность изменения топологических, оптических и функциональных свойств путем введения катионных или анионных добавок в реакционную смесь при химическом осаждении обеспечит пленкам PbS дополнительные потенциальные преимущества в различных приложениях. Улучшение функциональных свойств пленок PbS, в частности, фотоэлектрических, связано с условиями их зародышеобразования и, следовательно, их топологическими особенностями. Поэтому в настоящей работе рассмотрено влияние йодида аммония на топологию поверхности пленок сульфида свинца.



а



б

Рисунок. АСМ изображения пленок PbS (*а*) и PbS(I) при содержании в реакционной смеси NH_4I = 0.15 M (*б*)

Тонкопленочные слои сульфида свинца синтезировали химическим осаждением из водных растворов, содержащих ацетат свинца, цитрат натрия, гидроксид аммония и тиомочевину. Осаждение проводилось в термостате «ТС-ТБ-10» при

353 K в течение 90 минут. Концентрацию легирующей добавки в виде соли йодида аммония NH_4I, вводимой в реакционную смесь, изменяли от 0 до 0.25 М, а получаемые пленки обозначим как PbS(I).

Для анализа микрорельефа поверхности обсуждаемых слоев и его количественной оценки нами применена атомно-силовая микроскопия со сканирующим зондовым микроскопом NteGRA Prima II ("НТ-МДТ") в полуконтактном режиме в условиях комнатной температуры. Для описания структурной перестройки слоев PbS(I), происходящей в процессе химического осаждения, была проведена количественная обработка АСМ-изображений поверхности с использованием программного продукта Gwyddion-2.55. Нами были оценены амплитудные среднестатистические параметры поверхности (среднеквадратичная шероховатость R_q, максимальная высота профиля поверхности R_Z, коэффициент асимметрии R_{sk}. а также фрактальной размерности D_c) в зависимости от концентрации йодида аммония. Результаты количественного анализа АСМ областей сканирования размером 3×3 мкм приведены в таблице.

Таблица. Параметры микрорельефа типичных участков поверхности 3×3 мкм пленок PbS(I) в зависимости от концентрации NH_4I в реакционной ванне.

[NH_4I], М	0	0.5	0.10	0.15	0.20	0.25
Максимальная высота профиля R_Z, нм	350	306	233	182	126	67
Среднеквадратическая шероховатость R_q, нм	75	65	45	30	24	13
Коэффициент асимметрии R_{sk}	0.067	0.41	–0.18	–0.46	–0.48	–0.12
Фрактальная размерность по методу подсчета кубов, D	2.31	2.14	2.06	2.07	2.13	2.07

Отметим, что в исследуемых слоях при увеличении концентрации NH_4I от 0 до 0.25 М в реакционной ванне монотонно примерно в 5-6 раз уменьшаются максимальная высота профиля R_Z и среднеквадратическая шероховатость R_q. Коэффициент асимметрии R_{sk}, описывающий фрагментарную островковую структуру пленки, характеризует несимметричность их распределения, то есть меру скошенности

поверхности зерен, из которых сформирован слой. Положительные значения коэффициента асимметрии R_{sk} поверхности пленок PbS(I), полученных из реактора с минимальной концентрацией легирующей добавки, свидетельствуют о наличии более вытянутой правосторонней асимметрии максимальной ординаты зерен. Отрицательный знак коэффициента асимметрии, установленный для пленок химически осажденных в присутствии 0.10-0.25 M NH_4I в реакционной ванне, свидетельствует о наличии левосторонней асимметрии. Важной характеристикой тонкопленочных слоев, полученных химическим осаждением, с точки зрения механизма их формирования является фрактальная размерность поверхности *D*. В настоящей работе для ее определения использовали метод подсчета кубов, основанный на разбивке профиля поверхности на кубы различных размеров и подсчета их числа, занятых кластерами. Рассчитанные значения фрактальной размерности D_c составили 2.31±0.09 для пленки PbS, а для слоев PbS(I) находятся в пределах от 2.04±0.07 до 2.14±0.09. Эти значения D_c свидетельствуют об образовании пленок по механизму агрегации кластер-частица (Diffusion Limited Aggregation – DLA) при броуновском движении с вероятностью слипания, близкой к 1.

Таким образом, впервые проведено исследование топологии поверхности и фрактальный анализ поверхностей слоев PbS(I), оказывающих существенное влияние на их физические свойства и количественное описание их изменений в процессе химического осаждения.

ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ КАЛЬЦИЙ- И ЦИНК-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЕВЫХ КОБАЛЬТИТОВ

Б.В. Политов, П.А. Баженова
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91,Екатеринбург, 620990

На текущий момент в мировом научном сообществе активно ведутся поисковые исследования новых материалов для водородной энергетики с улучшенными функциональными характеристиками. В частности, существенный интерес вызывает модификация уже известных соединений различными методами. Так, перспективные электроды среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТ ТОТЭ) - слоевые кобальтиты празеодима бария $PrBaCo_2O_{6-\delta}$, обладающие высокими значениями кислород-ионной и электронной проводимости, в последнее время исследуются на предмет возможного существования в них протонной проводимости [1,2]. Последняя является критически важным параметром катода при создании СТ ТОТЭ на основе протон-проводящего электролита. Авторы работы [3] предложили замещать часть кобальта на цинк в $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ с целью интенсифицировать процессы гидратации в рассматриваемых соединениях. Однако было установлено, что ввести соответствующий допант в существенной концентрации в решетку можно только при содопировании исходного материала кальцием в позиции бария [3]. Ввиду существенных различий электронного строения и атомного размера легирующих добавок, подобное замещение может оказывать значимое влияние на функциональные свойства кобальтита. Поэтому, определенный интерес представляет оценка влияния кальция и цинка на энергетику дефектообразования и транспортные характеристики $PrBaCo_2O_{6-\delta}$, что составило основную цель настоящей работы.

В рамках проведенного исследования были синтезированы твердые растворы состава $PrBa_{1-x}Ca_xCo_{2-y}Zn_yO_{6-\delta}$ глицерин-нитратным методом. По результатам фазовой аттестации были уточнены границы структурной стабильности полученных твердых растворов. Было показано, что влияние примеси кальция на растворимость цинка имеет экстремальный характер. Для однофазных соединений были измерены содержание кислорода и транспортные свойства (проводимость и коэффициент Зеебека) как функции от внешних условий. Кроме того, с использованием методов функционала электронной плотности были

рассчитаны энергетические характеристики дефектообразования в исследуемых твердых растворах $PrBa_{1-x}Ca_xCo_{2-y}Zn_yO_{6-\delta}$. Было установлено, что при понижении парциального давления кислорода над образцами происходят необратимые процессы выпадения примесных фаз. Тем не менее, в области условий работы катодов СТ ТОТЭ полученные соединения обнаруживают необходимую термодинамическую устойчивость. Также было показано, что введение допантов приводит к некоторому уменьшению проводящих свойств кобальтитов относительно исходного $PrBaCo_2O_{6-\delta}$, однако общая электропроводность оксидов $PrBa_{1-x}Ca_xCo_{2-y}Zn_yO_{6-\delta}$ остается достаточно высокой по абсолютной величине. Проведенные первопринципные расчеты позволили систематизировать полученные экспериментальные результаты и предложить непротиворечивые объяснения выявленным особенностям поведения исследованных оксидных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ (стипендия № СП-4116.2022.1).

1. Strandbakke R. et al. // Solid State Ionics. 2015. V. 278. P. 120-132.
2. Malyshkin D. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 845. P. 156309.
3. Liu B. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 31009-31016.

СИНТЕЗ МОНОСУЛЬФИДА САМАРИЯ В ИЗБЫТКЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО САМАРИЯ

А.А. Полковников, О.В. Андреев, И.О. Юрьев
ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет», Володарского, 3, Тюмень, 625003

Моносульфид самария имеет уникальные тензометрические свойства в виду электронного строения самария и электронной структуры полупроводникового соединения SmS [1, 2]. Керамика из моносульфида самария используется в качестве мишеней для магнетронного напыления полупроводниковых тензодатчиков [3, 4].

В литературных данных приводятся методы синтеза SmS ампульным методом при взятии навесок компонентов в соотношении 1Sm:1S. После термических обработок и завершения ампульного этапа синтеза шихта остается многофазной. Приводятся сведения о содержании в шихте фаз Sm_2S_3, Sm_3S_4, SmS, металлического Sm [5]. В работе [6] показано, что взаимодействие самария с серой протекает по типу диффузионной пары и в кусочках самария образуются слои фаз Sm-SmS-Sm_3S_4-Sm_2S_3-SmS_{2-X}-пары серы.

Реакции образования сульфидов самария протекают последовательно и параллельно. При температуре отжига 500-600ºС образуется преимущественно SmS_{2-X}. С повышением температуры при 600-800ºС преимущественно образуются фазы Sm_2S_3, Sm_3S_4. При температурах выше 800ºС образуется фаза SmS.

Последовательность изменений фазового состава шихты можно представить следующими реакциями:

$Sm + 2S = SmS_2$; $3SmS_2 + Sm = 2Sm_2S_3$;

$Sm_2S_3 + Sm = Sm_3S_4$; $Sm_3S_4 + Sm = 4SmS$

Предложено проводить синтез моносульфида самария в избытке самария. Таким образом если в ампулу добавить избыток самария, то в соответствие с принципом Ле Шателье равновесие в реакциях сместится в сторону продуктов реакции, что приведет к преимущественному образованию фазы SmS.

С повышением температуры в ампуле произойдет следующая последовательность фазовый превращений:

$$2Sm + S_2 \xrightarrow{Sm,t} SmS_2 \xrightarrow{Sm,t} Sm_2S_3 \xrightarrow{Sm,t} Sm_3S_4 \rightarrow SmS$$

Металлический самарий имеет повышенное парциальное давление паров металла. При температурах выше 750 °С металлический самарий начинает заметно испаряться и сорбироваться на стенках ампулы, минимизируя контакт синтезируемого образца со стенками ампулы. При температурах 750-900°С в ампуле создается повышенное давление паров самария, которое приводит к смещению равновесия в сторону продуктов реакции. Самарий прочно хемосорбируется на стенках ампулы в виде слоя толщиной в несколько десятков микрон.

Экспериментально установлено, что добавление в исходную шихту избытка металлического самария до составов (1,15-1,20)Sm:1S сдвигает равновесие в реакциях взаимодействия самария с серой в сторону образования моносульфида самария, выход которого после ампульного синтеза составляет более 98 мол. % SmS (Рис. 1).

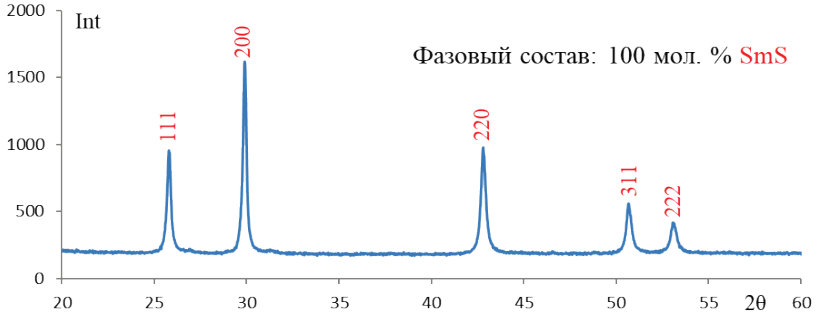


Рисунок 1. Дифрактограмма шихты в соотношении 1.2Sm:1S после ампульного синтеза.

Термическую обработку шихты, находящейся в вакуумированной и запаянной ампуле, проводят в муфельных печах. Металлический самарий дистиллят марки не ниже СМ-1 высверливанием измельчается в стружку. Серу марки “ос.ч.” «16-5» используют в виде небольших брикетов ориентировочных размеров (2 – 8) мм × (2 – 8) мм, либо гранулированную серу. Ампулу помещают в печь и поднимают температуру до 100 °С в соответствии с технологическим регламентом печи. Дальнейшее повышение температуры проводится со скорость нагрева 50°С в сутки до температуры 950°С. Ампулы выдерживают при 950°С не менее 250 часов. После чего ампулу охлаждают в режиме выключенного муфеля.

1. Каминский В.В., Kuzuya T., Hirai S. и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. №7. С. 1269-1270.
2. Егоров В.М., Wang F., Каминский В.В. и др. // ФТТ. 2012. Т.54. №1. С. 46 – 49.
3. Володин Н.М., Мишин Ю.Н., Каминский В.В., Захаров Ю.В. // Вестник НПО им. С.А. Лавочкина. 2012. №2. С. 33-37.
4. Bamburov V.G., Andreev O.V., Ivanov V.V. et al. // Dokl. Phys. Chem. 2017. V. 473. № 2. P. 66–70.
5. Андреев О.В., Садовская О.А., Шабалина Е.Ю. // ЖНХ. 1990. Т.35. № 3. С. 11-16.
6. Высоких А.С., Миодушевский П.В., Андреев П.О. // Вестник ТюмГУ. 2011. №5. С. 179-185.

СТАТИКА И КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ LA(III), CE(III), U(VI) НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ КОМПОЗИТОМ $Al_2O_3||C$

Е.В. Поляков, И.В. Волков, В.Н. Красильников, А.А. Иошин
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Приведены результаты исследования сорбционных свойств композита $Al_2O_3||C$, особенностью макроскопической морфологии и структуры которого является сформированное в инертной атмосфере аморфное состояние оксида алюминия в химическом контакте с поверхностью графеноподобного углерода. Это определяет высокую химическую активность в водной среде композита оксида алюминия (ОАК), сравнимую с активностью α-Al_2O_3 или Гиббсита - $Al(OH)_3$. Описание сорбционных свойств полученного композита по отношению к ионам La(III), Ce(III), U(VI) проведено в рамках модели поверхностного комплексообразования. Совпадение вычисленных из сорбционного эксперимента и литературных данных по величинам первой константы гидролиза катионов La(III), Ce(III), U(VI) доказывает адекватность выбранной сорбционной модели. Из модельного описания следует, что сорбционная активность композита вызвана более высокой константой (K_{1a}) кислотной диссоциации -$OH_2^+{}_{surf}$-групп (pK_{1a} = 3.9) поверхности аморфного ОАК, и сортовых коэффициентов распределения отдельных гидроксокомплексов исследованных катионов. Сорбция ионов композитом в растворе гуминовых кислот (ГК) полностью определяется параллельно протекающей реакцией конкурентной сорбции протонированных анионов ГК поверхностью аморфного ОАК в диапазоне концентрации ГК 10-200 мг/л. Композит $Al_2O_3||C$ является эффективным сорбентом микроколичеств La(III), Ce(III), U(VI) и их химических аналогов в природных и технологических растворах с низким солевым фоном.

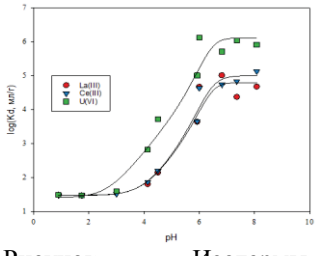


Рисунок. Изотермы сорбции ионов La, Ce, U ОАК. Линии – результат моделирования.

Работа выполнена по теме АААА-А19-119031890028-0 НИР института.

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ РОСТА СЛОЁВ $Zn(OH)_2$ - ZnO В ОБЛАСТИ РАЗДЕЛА ФАЗ СТЕКЛО - АММИАЧНЫЙ РАСТВОР Zn(II)

Е.В. Поляков, М.А. Максимова, Ю.В. Кузнецова, Л.Ю. Булдакова
ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Коллоидно-химический синтез ламинарных систем (плёнок, слоёв, покрытий) из жидкой фазы [1] получил в последнее десятилетие развитие под названием методов «осаждения из химической ванны» (CBD) [2,3]. Так, наностержни ZnO, выращенные в жидкой фазе методом CBD, рассматриваются в качестве перспективных исходных элементов для различных оптических и электрических устройств. Отмечается, что причины изменения их морфологии недостаточно исследованы с точки зрения механизмов роста [4]. В докладе приведены результаты термодинамического и экспериментального исследования механизма роста слоёв $Zn(OH)_2$ – ZnO в модельной системе «Zn^{2+} - $NH_{3,aq}$ - $NH_{3газ}$ - OH^- - H_2O – $Ar_{газ}$» (*), в которой лиганды аммиака $NH_{3,aq}$ одновременно выполняют роль комплексообразователя и плёнкообразователя. Модельный характер рассматриваемой системы определяется тем, что она является составной частью большого числа реакционных растворов, которые используют при синтезе ламинарных систем оксидов и халькогенидов Zn(II) [3]. Методами химической кинетики, фильтрации, измерения электрофоретической подвижности, зета-потенциала частиц в растворе и электропроводности коллоидных растворов, сканирующей электронной микроскопии оксидных покрытий на поверхности стекла в сочетании с термодинамическим моделированием изо- и политермических гетерогенных равновесий исследовано изменение химического, фазового состава и морфологии слоёв $Zn(OH)_2$ – ZnO, образующихся в водной ионно-молекулярной системе (*) при pH 9-12. Установлено, что лимитирует рост частиц в объёме раствора и на поверхности раздела превращение аммиаката $Zn(NH_3)_4^{2+}$ в нано-микрочастицы фаз $Zn(OH)_2$ - ZnO в объёме электролита и в зоне двойного электрического слоя раствор – твёрдое/газ. Согласно данным кинетики изменения электропроводности раствора электролита в процессе синтеза, термический распад комплекса $Zn(NH_3)_4^{2+}$ описывается обратимой реакцией 1-го порядка относительно концентрации аммиака в растворе. С термодинамической точки зрения движущей силой процесса коллоидно-химического роста слоёв твёрдой фазы при эволюции системы в области температур 30-

100ºC является градиент химического потенциала ионных частиц, прежде всего комплекса $Zn(NH_3)_4^{2+}$, при переходе системы (*) от комнатной температуры к температуре синтеза T. Установлено, что скорость роста размера коллоидных частиц в объёме раствора и на поверхности раздела электролит-твёрдое практически равны друг другу, что отличает систему (*) от систем с ионами Cu(II), Mi(II) [5,6]. Близость энергий активации роста размеров частиц в растворе (8.3±3.9 кДж/моль) и в слое (10.0±4.5 кДж/моль) позволяет предположить, что скорость роста размеров частиц определяется механизмом диффузионного прикрепления отдельных частиц из объёма к поверхности. Согласно данным термодинамического анализа (программа HSC Chemistry v8) закрытой системы (*) фазовый состав коллоидных частиц зависит от температуры системы, причём основное фазовое превращение $Zn(OH)_2$ – ZnO происходит при 85 – 90 ºC. Это подтверждают данные рентгенофазового анализа плёнок.

Показано, что превращение ионных частиц $Zn(NH_3)_4^{2+}$ в коллоидные частицы состава $Zn(OH)_2$ – ZnO с ростом температуры является стадийным. Первая стадия процесса (I) происходит на поверхностях раздела «нанопузырёк $NH_{3газ}$ - раствор» в результате относительно быстрого образования, роста и схлопывания нанопузырьков газа при повышенной температуре. Движущей силой процесса на этапе (I) служит разность знака потенциалов (зарядов) поверхности нанопузырьков и коллоидных частиц. Морфология растущих кристаллитов $Zn(OH)_2$ – ZnO на стадии (I) определяется условиями их роста на поверхности пузырьков, что придаёт частицам оксида пористую ажурную тонкостенную структуру. Вторая стадия (II) состоит в прохождении реакции нуклеации и ионно-молекулярного роста частиц $Zn(OH)_2$ – ZnO в объёме дегазированного пересыщенного раствора. Частицы распределяются между раствором и поверхностями раздела фаз «раствор – стенка реактора». Движущей силой этого процесса является разность потенциалов (зарядов) поверхности двойного электрического слоя поверхности и коллоидных частиц. Морфология кристаллитов на стадии (II) представляет объёмные звёзды с шипами гексагонального сечения и конической формы, что связано с их ростом на боковых гексагональных гранях первичных частиц в объёме раствора в условиях постепенного снятия пересыщения. Установлена связь между размером размерами области когерентного рассеяния растущих слоёв $Zn(OH)_2$ – ZnO и параметрами уравнения растворимости кристаллитов Кельвина.

1. Мокрушин С.Г. // ЖФХ. 1934. Т. 5. вып. 8. С. 1082.
2. Guire M.R.D., Bauermann L.P., Parikh H., Bill J. Chemical Bath Deposition // Schneller T., Waser R., Kosec M., Payne D. (Eds.) Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. Springer. Vienna. 2013.
3. Fabian I.E., Chandrakant D.L., Rajan J. (Eds.) Chemically Deposited Nanocrystalline Metal Oxide Thin Films: Synthesis, Characterizations, and Applications. Springer Cham. 2021. 926 p.
4. Guillemin S., Rapenne L., Roussel H. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 20738-20745.
5. Polyakov E.V., Tzukanov R.R., Volkov I.V. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. T. 11. № 5. C. 601-607.
6. Polyakov E.V., Tsukanov R.R., Buldakova L.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 912–920.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ФАЗЫ NbO ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

И.С. Попов, И.Р. Шеин, А.А. Валеева, А.Н. Еняшин
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Устойчивая в нормальных условиях фаза монооксида ниобия – Nb_3O_3 (пр. гр. *Pm*-3*m*) – имеет кристаллическую структуру, родственную структурному типу B1 и характеризующуюся наличием упорядоченно расположенных структурных вакансий в концентрации 25% по обеим подрешеткам. Таким образом, атомы в решётке Nb_3O_3 имеют координационное число КЧ = 4 и плоскоквадратное окружение.

Ранее предполагалось, что с ростом давления будет происходить стабилизация безвакансионного кристалла монооксида ниобия Nb_4O_4 со структурой B1 и КЧ = 6 (пр. гр. *Fm*-3*m*). На основании расчетов методом функционала электронной плотности (DFT) было получено оценочное значение давления фазового перехода $Nb_3O_3 \rightarrow Nb_4O_4$, равное 70 ГПа [1]. Однако, к настоящему времени экспериментального подтверждения фазового перехода $Nb_3O_3 \rightarrow Nb_4O_4$ нет, и влияние барической обработки на фазовую стабильность NbO остается малоизученным.

В данной работе предлагается новая фаза высокого давления монооксида ниобия – ромбоэдрический NbO (пр.гр. *R*3). Расчеты электронной структуры, структурная оптимизация и термодинамические оценки устойчивости новой фазы и двух ранее описанных фаз NbO (Рис. 1) выполнены методом DFT в программе SIESTA [2]. Оценка возможных сверхпроводящих свойств ромбоэдрического NbO проводилась на основе DFT расчетов в программном пакете ELK [3].

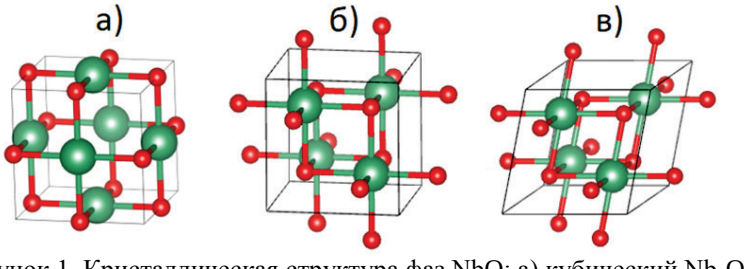


Рисунок 1. Кристаллическая структура фаз NbO: а) кубический Nb_3O_3, б) кубический Nb_4O_4, в) ромбоэдрический NbO.

Расчетные параметры элементарной ячейки ромбоэдрической фазы NbO, включающей одну структурную единицу NbO с координатами атомов Nb (0.25, 0.25, 0.25) и O (0.75, 0.75, 0.75), составили следующие значения: a = b = c = 3.38 Å, α = β = γ = 48.7º. Длина связи Nb-O равна 2.19 Å. Фононный спектр ромбоэдрической фазы не имеет отрицательных частот, что подтверждает динамическую устойчивость её решётки. Электронная зонная структура и парциальные плотности состояний (DOS) приведены на Рис. 2. Общий характер распределения парциальных ПС Nb и O сходен с Nb_3O_3 и Nb_4O_4: отсутствует фундаментальная запрещенная зона, состояния вблизи уровня Ферми сформированы Nb4*d* орбиталями, O2*p* состояния преобладают в диапазоне энергий ниже -5 эВ относительно уровня Ферми. Уровень Ферми приходится на локальный максимум DOS (пик A на Рис. 2), что косвенно может указывать на проявление сверхпроводящих свойств. Известно, что фаза Nb_3O_3 является сверхпроводником с критической температурой перехода Tc = 1.38 K [4]. В связи с этим были проведены DFT расчеты для оценки сверхпроводящих свойств ромбоэдрической фазы NbO. Оценочное значение оказалось довольно низким T_c = 0.015 K, что говорит о малой вероятности проявления сверхпроводящих свойств в фазе ромбоэдрического NbO.

Энтальпия образования робоэдрической фазы на 0.248 эВ/атом выше, чем энтальпия образования Nb_3O_3, но на 0.268 эВ/атом ниже, чем фазы Nb_4O_4. Т.е. при давлении 0 ГПа ромбоэдрическая фаза оказывается второй по термодинамической устойчивости после Nb_3O_3.

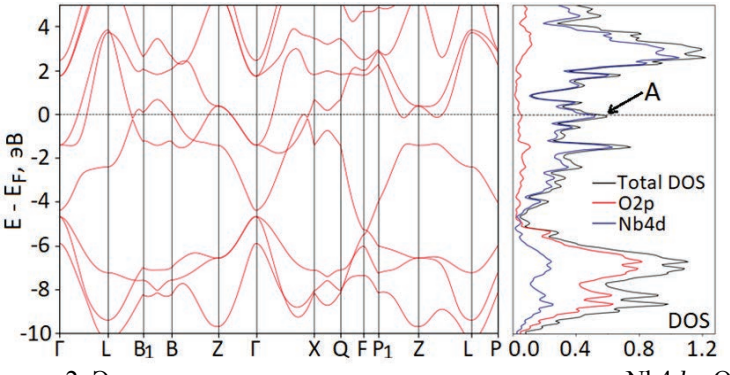


Рисунок 2. Электронная зонная структура и парциальные Nb4*d* и O2*p* плотности электронных состояний (DOS) фазы ромбоэдрического NbO.

Зависимость энтальпий образования фаз NbO от давления приведена на Рис. 3. Энергия образования ромбоэдрической фазы NbO возрастает медленнее с ростом давления, чем энергия образования фазы Nb_3O_3, и эта гипотетическая фаза должна стать более стабильной, чем Nb_3O_3, при давлении приблизительно 24 ГПа. Фаза Nb_4O_4 становится стабильнее фазы Nb_3O_3 при давлении 58 ГПа, однако она остается менее стабильной, чем фаза ромбоэдрического NbO.

Более подробная информация о новом соединении NbO приведена в публикации [5].

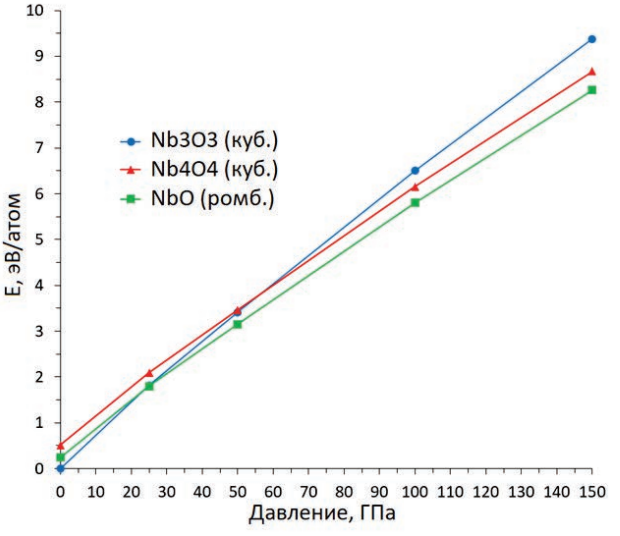


Рисунок 3. Энтальпия образования фаз NbO в зависимости от давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-20012) в ИХТТ УрО РАН.

1. Schulz W.W., Wentzcovitch. R.M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 16986–16991.
2. Soler J.M., Artacho E. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745–2779.
3. http://elk.sourceforge.net/ – The Elk Code
4. Hulm J.K., Jones C.K., Hein R.A. et al. // Low Temp. Phys. 1972. V. 7. P. 291–307.
5. Попов И.С., Шеин И.Р., Валеева А.А., Еняшин А.Н. // ЖСХ. 2022. Т. 63. С. 99671.

ХЛОРИРОВАНИЕ СПЛАВОВ АКТИНИДОВ С Ru, Rh И Pd ХЛОРИДОМ СВИНЦА В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ

А.М. Потапов[1,2], К.Р. Каримов[1], А.Е. Дедюхин[1], Ю.П. Зайков[1]
[1]*ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066*
[2]*УГГУ, ул. Куйбышева, 30, Екатеринбург, 620144*

В настоящее время нитридное топливо, т.е. топливо на основе нитридов урана и плутония, рассматривается как перспективная замена оксидному топливу. У нитридного топлива больше плотность тяжёлых атомов, выше теплопроводность, меньше выход агрессивных продуктов деления.

Одновременно с разработкой и внедрением нитридного топлива изучаются возможности переработки нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Один из вариантов схемы предусматривает операции отделения топлива от оболочек, окисление, парциальное восстановление, в результате которого образуется сплав на основе урана и плутония с другими металлическими продуктами деления (ПД). Далее из этого сплава анодным растворением выделяют основную часть урана. В результате остаются анодные остатки, содержащие в сравнимых количествах актиниды (в основном уран) и благородные металлы (БМ), Ru, Rh, Pd. Для максимального отделения оставшихся актинидов предлагается использовать “мягкое хлорирование” (т.е. хлорирование без применения газообразного хлора) с использованием $PbCl_2$ в качестве хлорирующего агента в расплавленной эвтектике LiCl-KCl.

Целью настоящей работы является термодинамическое моделирование и экспериментальная проверка процесса хлорирования анодных остатков хлоридом свинца в расплаве $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт}$.

Термодинамическое моделирование

Актиниды (металлы) активно взаимодействуют с хлоридом свинца. Например, при 550 °C:

$U + 1.5PbCl_2 = UCl_3 + 1.5Pb$ ΔG = -329 кДж/моль (1)

$Pu + 1.5PbCl_2 = PuCl_3 + 1.5Pb$ ΔG = -414 кДж/моль (2)

$Am + 1.5PbCl_2 = AmCl_3 + 1.5Pb$ ΔG = -425 кДж/моль (3)

$Cm + 1.5PbCl_2 = CmCl_3 + 1.5Pb$ ΔG = -395 кДж/моль (4)

Однако в анодных остатках БМ могут находиться не только в виде растворов, но могут также образовывать интерметаллиды, например,

UPd_3, $PuRh_3$, $PuRu_2$, $AmPd_3$, $CmPd_3$ [1,2]. В таких соединениях активность актинидов понижена, и их хлорирование может быть затруднено. Например, хлорирование URu_3, URh_3 и UPd_3 при 550°C выражается уравнениями (5)-(7):

$URu_3+1.5PbCl_2 = UCl_3+3Ru+1.5Pb$ ΔG = -135 кДж (5)

$URh_3+1.5PbCl_2 = UCl_3+3Rh+1.5Pb$ ΔG = -67.1 кДж (6)

$UPd_3+1.5PbCl_2 = UCl_3+3Pd+1.5Pb$ ΔG = +113 кДж (7)

Как видно из уравнений (5) и (6) интерметаллиды URu_3 и URh_3 также хлорируются хлоридом свинца. А для наиболее прочного интерметаллида, UPd_3, $\Delta G > 0$. Но уравнение (7) не учитывает, что образующиеся Pd и Pb тоже могут давать сплавы, тем самым сдвигая равновесие реакции в сторону продуктов. Имеющиеся термодинамические данные по соединению $Pd_{13}Pb_9$ позволяют записать:

$UPd_3 + 1.5PbCl_2 = UCl_3 + 0.167\ Pd_{13}Pb_9 + 0.833Pd$ (8)

ΔG = -43.2 кДж (550 °C)

Мы видим, что реакция (8) также протекает в прямом направлении.

Кроме приведённых простейших расчётов, мы выполнили расчёты равновесного состава системы, состоящей из сплава и соли-растворителя при различных температурах и с учётом коэффициентов активности компонентов. Моделирование проводили с использованием программного комплекса HSC-9.9 [3].

Расчёты показали, что в первую очередь хлорируется уран, не входящий в состав интерметаллидов, а далее интерметаллиды в порядке от менее прочных к более прочным, $URu_3 \rightarrow URh_3 \rightarrow UPd_3$.

Хлорирование других актинидов

Уран является самым электроположительным элементом среди актинидов. По данным [4], при 550 °C $E^*(U^{3+}/U)$ = -2.46 В; $E^*(Np^{3+}/Np)$ = -2.64 В, $E^*(Pu^{3+}/Pu)$ = -2.72 В, $E^*(Am^{3+}/Am)$ = -2.79 В; $E^*(Cm^{3+}/Cm)$ = -2.83 В *vs.* Cl_2/Cl^-. Поэтому все остальные актиниды, если они не связаны в интерметаллиды, будут хлорироваться раньше урана. На это же указывают уравнения (1) - (4).

Термодинамические данные по интерметаллидам актинидов весьма ограничены и отрывочны. На Рис. 1 сопоставлены ΔG образования ряда интерметаллидов. Данные указывают на то, что в ряду Th-U-Np-Pu-Am-Cm наблюдается тенденция к снижению прочности этих соединений. Таким образом, наличие в анодных остатках других актинидов помимо урана, по-видимому, не будет препятствовать их отделению от благородных металлов.

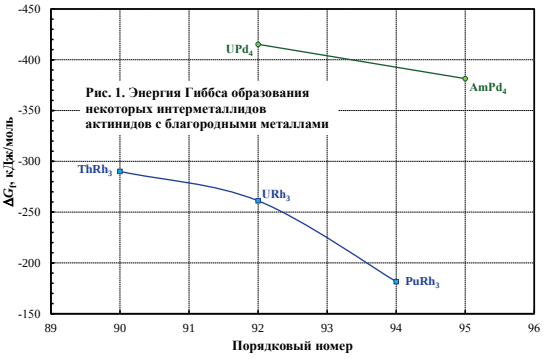


Рис. 1. Энергия Гиббса образования некоторых интерметаллидов актинидов с благородными металлами

Экспериментальная проверка

Было выполнено хлорирование сплавов урана с Ru, Rh, Pd хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl при 550°C. Поскольку реакция протекает на поверхности сплава, то выделяющийся согласно реакции (1) свинец может блокировать доступ $PbCl_2$ к сплаву. Поэтому хлорид свинца добавляли порциями, примерно по 1/10 от стехиометрически необходимого и каждый раз дожидались наступления равновесия. За равновесием следили по потенциалу сплава и потенциалу индифферентного электрода. Исходный потенциал сплава ~ -2.5 В *vs.* Cl_2/Cl^- после каждой добавки сдвигался в положительную сторону. Установление потенциала на уровне ~ -1.5 В означало окончание хлорирования, т.е. выход практически всего урана из сплава [5].

Выводы

Экспериментально и методами термодинамического моделирования показана возможность извлечения урана и других актинидов из их сплавов с благородными металлами.

1. Erdmann B., Keller C. // J.Solid State Chem. 1973. V. 7. P. 40-48.

2. Radchenko V.M., Seleznev A.G., Shushakov V.D. et al. // J. Radioanalyt. Nucl. Chem. 1990. V. 143. P. 261-267.

3. A. Roine. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC

4. Zhang J. // J. Nucl. Mat. 2014. V. 447. P. 271-284.

5. Каримов К., Потапов А., Зайков Ю. и др. Способ контролируемого извлечения актинидов из металлических продуктов отработавшего ядерного топлива в хлоридном расплаве. Патент RU 2772970 C1 от 01.12.2021.

РОЛЬ УСЛОВИЙ МЯГКО-ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В ФОРМИРОВАНИИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА

О.В. Проскурина
[1]*ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021*
[2]*СПбГТИ(ТУ), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013*

Материалы на основе ортоферрита висмута ($BiFeO_3$) привлекают внимание исследователей в связи с перспективой использования их в качестве мультиферроиков, фотокатализаторов. Синтез однофазного нанокристаллического $BiFeO_3$ затруднён тем фактом, что уменьшение количества примесных фаз $Bi_{25}FeO_{39}$ и/или $Bi_2Fe_4O_9$ требует, как правило, увеличения температуры и/или продолжительности термообработки исходных реагентов, что приводит к росту частиц целевого продукта.

Для получения однофазного нанокристаллического $BiFeO_3$ в работе использовались методы мягкой химии [1-4]. Изучалось влияние различных условий интенсификации соосаждения реагентов, таких как ультразвуковая обработка, использование различных типов микрореакторов, а также условия последующей термообработки соосажденных гидроксидов, на формирование $BiFeO_3$ [4].

Возможность пространственного обособления частиц, образующихся при взаимодействии растворов реагентов в условиях микрореакторного смешения, связана с формированием вихрей масштаба Колмогорова, проявляющих себя как самоорганизующиеся нанореакторы [3]. Синтезированные таким образом гидроксиды при их термическом разложении позволили получить нанокристаллический $BiFeO_3$ с узким распределением кристаллитов по размерам и с минимальными размерами кристаллов около 6-7 нм без примесей других фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20-63-47016).

1. Проскурина О.В., Гусаров В.В. и др. // ЖОХ. 2017. Т. 87. С. 1761-1770.
2. Проскурина О.В., Ноговицин И.В., Ильина Т.С. и др. // ЖОХ. 2018. Т.88. С. 1699-1704.
3. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al. // Chem. Engin. Processing - Process Intensification. 2019. V.143. P. 107598.
4. Проскурина О.В., Соколова А.Н., Гусаров В.В. и др. // ЖНХ. 2021. Т. 66. С. 160-167.

ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$

Д.К. Прочухан, А.В. Федорова, А.А. Селютин
СПбГУ, Институт химии, Университетский пр. 26, Петродворец, 198504

В настоящее время наблюдается повышенный интерес ученых к изучению особенностей формирования твердых растворов редкоземельных элементов и, в частности, к допированным манганитам лантана со структурой перовскита состава $La_{1-x}A_xMnO_3$, где A – двухвалентный элемент Ca, Sr, Ba, атомы редкоземельных элементов. Стабильность структуры перовскита и ее толерантность к различного рода замещениям являются причиной большого количества составов, которые могут обладать практически важными свойствами. Сложные оксиды являются магнитноконцентрированными системами, исследование которых осложняется наличием различного рода кооперативных эффектов. Получить исчерпывающую информацию о состоянии атомов парамагнитных элементов позволяет метод исследование твердых растворов изоморфного разбавления [1,2].

В работе исследуются твердые растворы $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67}Sr_{0.33}MnO_3$ в алюминате лантана $LaAlO_3$. Твердые растворы $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ (x=0.10, 0.15, 0.20) были получены методом глицин-нитратного горения. Стехиометрические количества исходных кристаллогидратов металлов рассчитывались по уравнению твердофазной реакции:

$$(1\text{-}0.603x)La(NO_3)_3\cdot 6H_2O + 0.067x\ Gd(NO_3)_3\cdot 5.5H_2O + 0.33x\ Sr(NO_3)_2 + xMn(NO_3)_2\cdot 4H_2O + (1\text{-}x)Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O + z\ C_2H_5NO_2 = (La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3 + 0.5z\ N_2 + H_2O + 2z\ CO_2$$

где z = 7-1.948x. Количество глицина рассчитывалось по формуле $n=10\sum n(NO_3^-)/9$. После горения полученная смесь спрессовывалась в таблетки с помощью пресс-формы из органического стекла. Во время прокаливания осуществлялся фазовый контроль образцов. Оптимальными условиями для получения однофазных образцов являются температура 1450ºС, время прокаливания 10 часов.

Полученные составы исследовались методами рентгенофазового анализа, полнопрофильного анализа Ритвельда, рентгенофлюоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, магнитной восприимчивости.

По результатам рентгенофазового анализа все полученные образцы кристаллизуются в структуре гексагонального перовскита и не содержат примесных фаз (Рис. 1). С помощью полнопрофильного анализа методом Ритвельда определены параметры элементарной ячейки. По мере увеличения содержания атомов марганца параметры элементарной решетки монотонно увеличиваются и составляют: для твердого раствора, содержащего 10 мол.% марганца, a = 5.3635 Å, c = 13.1185 Å, V = 326.864 $Å^3$; для твердого раствора, содержащего 15 мол.% марганца, a = 5.3770 Å, c = 13.1399 Å, V = 328.988 $Å^3$; для твердого раствора, содержащего 20 мол.% марганца, a = 5.3892 Å, c = 13.1561 Å, V = 330.910 $Å^3$.

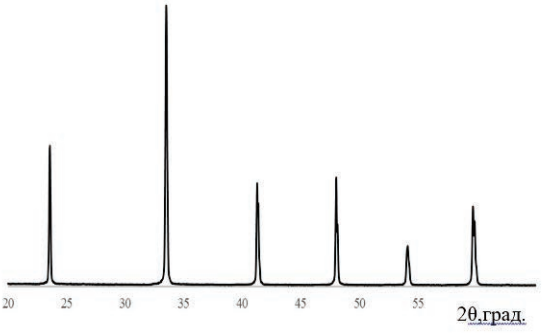


Рисунок 1. Дифрактограмма твердых растворов $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$.

Поверхность твердых растворов исследовалась с помощью метода сканирующей электронной микроскопии. На СЭМ изображениях (Рис. 2) всех полученных образцов не обнаруживаются частицы с выраженным габитусом. Поверхность представлена мелкодисперсными частицами различных форм и размеров.

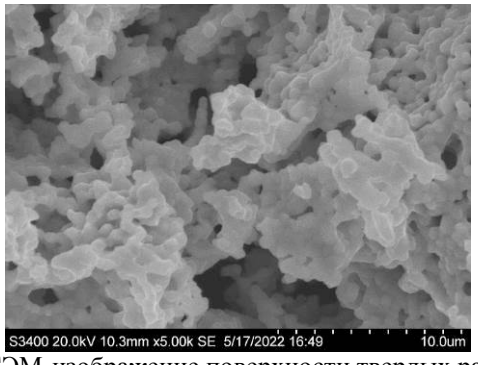


Рисунок 2. СЭМ-изображение поверхности твердых растворов $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$.

Магнитная восприимчивость образцов измерялась по методу Фарадея в диапазоне температур 77-290 К. С учетом парамагнитной восприимчивости твердых растворов $La_{1-y}Gd_yAlO_3$ [3] рассчитаны значения парамагнитной восприимчивости на 1 моль атомов марганца. Для всех исследованных растворов выполняется закон Кюри-Вейсса с отрицательными величинами констант Вейсса, свидетельствующих об антиферромагнитных обменных взаимодействиях дальнего порядка.

Исследования твердых растворов проводились в ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель».

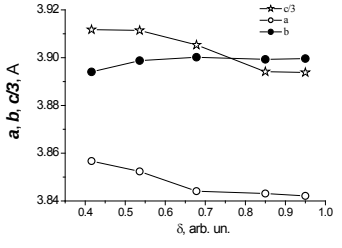
1. Fedorova A.V., Chezhina N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. №6. P. 1136-1141.
2. Fedorova A.V., Chezhina N.V., Shilovskikh V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. №10. P. 1589-1594.
3. Fedorova A.V., Ponomareva E.A., Chezhina N.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. P. 22472-2475.

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ОКСИДНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ $(YNdEuSmHo)Ba_2Cu_3O_y$

С.В. Пряничников, Л.Б. Ведмидь, С.Г. Титова
ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург 620016

Высокоэнтропийные (с замещением по крайней мере пятью элементами по одной позиции) ВТСП-соединения на основе $YBa_2Cu_3O_y$ успешно синтезированы [1-2]. Температура перехода в сверхпроводящее состояние и магнитные свойства зависят от степени ромбичности $(b-a)/(b+a)$, которая, в свою очередь, является функцией концентрации носителей заряда. Мы выполнили структурные и магнитные исследования для образцов с варьируемым содержанием кислорода, изменяя концентрацию носителей заряда.

Однофазные высокоэнтропийные ВТСП оксиды $Y_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$ (R-123) получены стандартным твердофазным методом. Содержание кислорода изменяли при отжиге в кислороде и на воздухе с контролем изменения массы с помощью термоанализатора Netsch STA 449 F3. Рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 (Cu-K_α, графитовый монохроматор). Для уточнения структуры методом Ритвельда с помощью программного комплекса GSAS [3] использовали ранее известные данные [4]. Магнитные измерения выполнены на магнитометре Cryogenic CFS-9T-CVTI. Значения критических токов получены методом Бина.



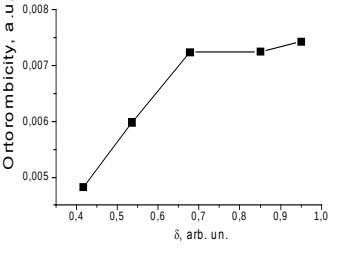


Рисунок 1. Параметры элементарной ячейки $Y_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$ (слева) и степень ромбичности (справа) в зависимости от содержания кислорода.

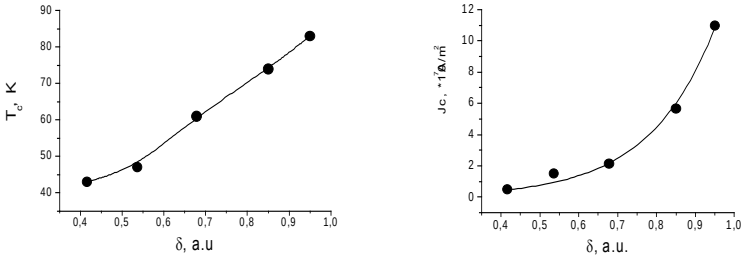


Рисунок 2. Критическая температура (слева) и критический ток (справа) в зависимости от содержания кислорода в $Y_{0.2}Nd_{0.2}Eu_{0.2}Sm_{0.2}Ho_{0.2}Ba_2Cu_3O_{6+\delta}$

Зависимости параметров элементарной ячейки и степень ромбичности от содержания кислорода приведены на Рис. 1. Температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c и величина критического тока j_c приведены на Рис. 2.

С ростом содержания кислорода *y* почти линейно растет T_c, тогда как критический ток возрастает экспоненциально. Параметр ромбичности при δ>0.7 практически не изменяется. Рассчитанная степень расщепления слоя Ba-O $c\times(Z_{Ba}-Z_{O4})$ практически не зависит от содержания кислорода, что свидетельствует об отсутствии заметного переноса заряда из слоя зарядового резервуара CuO в сверхпроводящие плоскости CuO_2. Видимо, большое количество дефектов при формировании высокоэнтропийного состояния препятствует эффективному межслоевому переносу заряда и, как следствие, уменьшает степень ромбичности и температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Таким образом, высокоэнтропийное замещение в ВТСП купратах и формирующиеся при этом дефекты уменьшают температуру сверхпроводящего перехода, но обеспечивают рост критического тока.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН, тема № 122013106200-2.

1. Shukunami Y., Yamashita A., Goto Y. et al. // Physica C. 2020. V. 572. P. 1353623.
2. Yamashita A., Shukunami Y. et al. // Royal Soc. Open Sci. 2022. V. 9. P. 211874.
3. Larson A.C., Von Dreele R.B. // LANSE. MS-H805. LANL. Los-Alamos. USA. NM 87545. 1986.
4. Jorgensen J.D., Veal B.W., Paulikas A.P. et al. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P 1863.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА

Д.А. Роженцев, Н.К. Ткачев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Екатеринбург, Российская Федерация

Нанопористые металлы являются чрезвычайно перспективными материалами для широкого спектра применений, таких как: электродные материалы в электрохимическом преобразовании и хранении энергии, катализе, биоаналитических и биомедицинских применениях и т. д. [1-3]. Нанопористое железо представляет особый интерес как биоразлагаемый материал для костных имплантатов. К настоящему времени известны лишь несколько работ, посвященные получению подобной структуры нанопористого железа посредством электрохимического деаллоинга в водных растворах, который подразумевает также и отдельные стадии отжига [3].

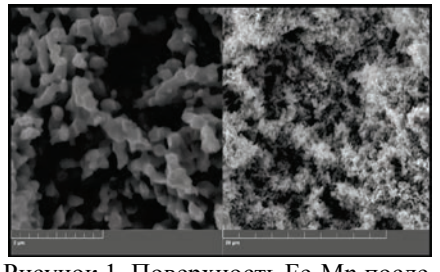


Рисунок 1. Поверхность Fe-Mn после селективного анодного растворения при 400 ºС

Целью данной работы является синтез нанопористого железа из эквимолярного Fe-Mn одностадийным селективным анодным растворением в LiCl-KCl и описание полученной структуры, каталитической активности, магнетизма, окисления, влияния температуры на конечную структуру.

Расплавленные соли, как электролиты, способны обеспечить ускорение перколяционного деаллоинга за счет повышенных температур, а также больших плотностей тока, достижимых в этом случае. Сложное сочетание температурных и электрохимических процессов при перколяционном режиме приводит не только к образованию взаимно-непрерывных структур, но и структур дендритного типа. Прослежена эволюция структуры синтезированного нано- и ультрапористого железа в зависимости от температуры от дендритоподобной и ориентированной вдоль линии тока морфологии при 300°С к типичной взаимно-непрерывной (bi-continuous) нанопористой структуре с размерами пор порядка 100 нм при 400°С (Рис. 1). Отмечена существенная активизация эффектов коагуляции,

укрупнение лигаментов (coarse-graining) и утрата ориентированности вдоль линии поля. Однако при этих условиях образуется достаточно однородная по размерам взаимно-непрерывная структура (≈100 нм). Дальнейшее увеличение температуры приводит к пористому материалу с 3D иерархией пор и лигаментов при (500°C), которая отличается распределением пор разного размера от 100 до 1000 нм. Сделано наблюдение об образовании пористой структуры укрупненного, микронного масштаба при 600°C с лигаментами причудливой формы, напоминающей корень имбиря. Разделение процесса деаллоинга при 500°C и простого отжига при 600°C на две независимые стадии приводит к похожему результату, но возникающая структура обладает меньшей связностью металлических частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ № 22-23-20073.

1. Weissmüller J., Sieradzki K. // MRS Bulletin. 2018. P. 14–19.
2. Zhang J., Li C.M. // Chem. Soc. Rev. 2012. V.41. P. 7016–7031.
3. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. // Acta Mater. 2016. P. 115–127.

НЕАВТОНОМНАЯ ФАЗА – ЧТО ЭТО?

М.В. Ротермель, Т.И. Красненко
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Впервые термин "неавтономная фаза" был введён Р. Дефэем в 1961 году [1, 2] и обозначал прежде всего поверхностную фазу, отличную от матричной, подчеркивая её особенность, связанную с более высокой концентрацией дефектов, по сравнению с объёмной. К настоящему времени наличие неавтономных фаз зарегистрировано в различных гетерофазных системах и они определяются как фазы, которые при данных термодинамических условиях способны существовать только в присутствии одного или нескольких соединений. Так в ряде двойных солевых систем Уваровым Н.Ф. с сотрудниками [3] выявлен «композитный эффект», обусловленный высокой ионной проводимостью существующих там частиц неавтономной фазы, который послужил основой для разработки одного из способов получения электродных материалов для химических источников тока. Гусаровым В.В. [4–8] предложена термодинамическая модель спекания керамических образцов при температурах выше Таммановской. В этой модели предположено, что ускорение взаимодействия частиц вещества, ведущее к спеканию, обусловлено образованием и плавлением неавтономной фазы на поверхности матричной. Нейманом А.Я. с соавторами экспериментально доказано появление отсутствующих на равновесных диаграммах, а следовательно неавтономных, фаз в «контактных» экспериментах при взаимодействии оксида вольфрама и вольфраматов и их участие процессах электро- и массопереноса [9]. Работы группы исследователей во главе с Первовым В.С. [10] позволили предложить супрамолекулярную концепцию эвтектических расплавов. Эта модель предполагает образование неавтономных фаз и супрамолекулярных ансамблей в пограничных поверхностных областях контактирующих материалов. В геолого-минералогической литературе Урусовым В.С. и Таусоном В.Л. существенное внимание уделяется значению поверхностных неавтономных фаз в процессах адсорбции и сегрегации примеси на поверхности, межфазных и межзёренных границах [11–15]. Исследовательской группой Томашпольского Ю.Я. выявлены изменения элементного состава поверхности синтетических монокристаллов и отожжённых керамических образцов, возникающие вследствие термоактивированной гетеросегрегации [16]. Развитие в последние десятилетия тонких методов анализа элементного состава и

структуры поверхности и межфазных областей композитов в локальной субмикронной области определило интенсификацию исследований и возможность аттестации систем с участием неавтономных фаз. Нами обнаружен новый, ранее неизвестный эффект образования неавтономной фазы при термических и химических (концентрация допанта) деформациях структур сложных оксидов ванадия. Показано, что появление неавтономной фазы в твёрдых растворах является следствием приспособления матричной структуры к условиям повышения внутрикристаллического давления, возникающего при неизменном объёме элементарной ячейки за счёт сдвиговой деформации и симметрийном запрете на изменение полиэдрической архитектуры гетеродесмического соединения.

Анализ существующих в настоящее время представлений о появлении и роли неавтономной фазы указывает на множественные причины ее формирования. Значительная роль неавтономных фаз в различных процессах массо- и электропереноса предполагает их дальнейшее многоплановое исследование.

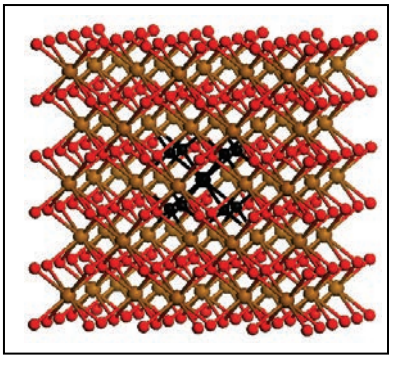
Работа выполнена в соответствии с государственным задания и планами НИР ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119031890026-6).

1. F.D. Rossini, I. Prigogine, R. Defay Chemical Thermodynamics. Wiley. 1961.
2. R. Defay, I. Prigogine Surface Tension and Absorption. Longmans. GREEN. 1966.
3. Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // Успехи химии. 2001. Т. 70 № 4. С. 307 – 329.
4. В.В. Гусаров, А.А. Малков и др. // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 3. С. 346 – 350.
5. В.В. Гусаров, С.А. Суворов // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689 – 1694.
6. В.В. Гусаров, С.А. Суворов // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 7. С. 1529 – 1534.
7. V.V. Gusarov // Thermochim. Acta, 1995. V. 256. № 2. P. 467 – 472.
8. В.В. Гусаров // Дисс. на соискание степени доктора хим. наук. 1996.
9. Н.Н. Пестерева, А.Я Нейман // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 4. С. 1174 – 1177.
10. В.С. Первов, Е.В. Махонина и др. // Неорган. Материалы. 2009. Т. 45. № 12. С. 1478 – 1483.
11. В.С. Урусов, В.Л. Таусон, В.В. Акимов Геохимия твёрдого тела. М.: ГЕОС. 1997.
12. Ю.В. Щегольков, В.Л. Таусон и др. // Докл. РАН. 2007. Т. 412, № 6. С. 810 – 813.
13. С.В. Липко, В.Л. Таусон и др. // Цветная металлургия. 2006. № 4. С. 13 – 19.
14. В.Л. Таусон, Б.А. Логинов и др. // Докл. РАН. 2006. Т. 406, № 6. С. 806 – 809.
15. В.Л. Таусон, Р.Г. Кравцова и др. // Геология и геофизика. 2014. Т. 55. № 2. С. 350 – 369.
16. Ю.Я. Томашпольский Поверхностная автосегрегация в химических соединениях. М.: Научный мир. 2013.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ДИОКСИДОВ АКТИНИДОВ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ БОЛЬШИХ ФРАГМЕНТОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

М.В. Рыжков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

С использованием полно-релятивистского неэмпирического метода дискретного варьирования (RDV) [1] выполнены расчеты 279-атомных фрагментов $An_{63}O_{216}$ кристаллических решеток шести диоксидов ThO_2, UO_2, PuO_2, AmO_2, CmO_2, BkO_2. Использованные в расчетах граничные условия “расширенный кластер” [2] обеспечивали атомам центральной части кластера условия, близкие к регулярному кристаллу. Результаты, полученные для этой части кластера далее использовались для анализа структуры молекулярных орбиталей (МО), вкладов различных состояний в химическую связь и распределения электронной плотности в пространстве диоксида. Использование полно-релятивистского метода RDV, учитывающего спин-орбитальное взаимодействие, было принципиальным, поскольку в отличие от структурных параметров оно существенно меняет вклады An5f, 6d и 7s атомных орбиталей (АО) в химическую связь и эффективные заряды на атомах [3].



В работе получена детальная картина трансформации энергетического спектра, структуры химического связывания и Бэйдеровских зарядов на атомах по мере заполнения 5f оболочек актинидов в диоксидах. Показано, что 5f оболочки урана принимают заметное участие в связи актинид-кислород, заметная локализация An5f оболочек начинается с америция, а плутоний занимает промежуточное положение.

1. Ellis D.E., Goodman G.L. // Int. J. Quant. Chem. 1984. V. 25. P. 185-200.
2. Ryzhkov M.V., Medvedeva N.I., Gubanov V.A. // Phys. Scripta. 1993. V. 48. P. 629.
3. Ryzhkov M.V., Kupryashkin A.Ya. // J. Nucl. Mater. 2009. V. 384. P.226-230.

СТРУКТУРА И СПЕКТРЫ ЭКСИПЛЕКСОВ ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА, АДСОРБИРОВАННОГО НА СИЛИКАГЕЛЕ, С БЕНЗОЛОМ И ТОЛУОЛОМ ПО ДАННЫМ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ

А.А. Самолыга[1,2], А.А. Сафонов[1], Е.А. Рыкова[1,2]
[1]ЦФ ФНИЦ РАН, ул. Новаторов, 7А, Москва, 119421
[2]НИУ МФТИ, Институтский пер., 9., г. Долгопрудный, Московская область, 141701

В приближении стационарной и нестационарной теории функционала плотности исследовано взаимодействие красителя дибензоилметаната дифторида бора ($DBMBF_2$) с поверхностью силикагеля и образование адсорбированным красителем эксиплексов с бензолом и толуолом.

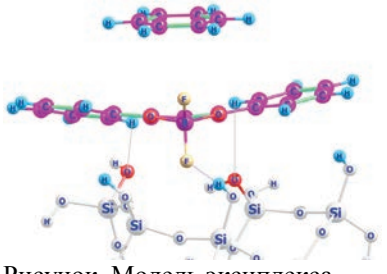


Рисунок. Модель эксиплекса $DBMBF_2$/бензол, адсорбированного на поверхности силикагеля.

Рассчитаны энергетические и спектральные характеристики комплексов, проанализирована геометрия систем. Показан и объяснен батохромный сдвиг спектра флуоресценции $DBMBF_2$ и его эксиплексов с бензолом и толуолом при адсорбции красителя на силикагеле.

На основании рассчитанных малликеновских зарядов на атомах показано увеличение степени переноса заряда в эксиплексах $DBMBF_2$ с бензолом и толуолом при их адсорбции на силикагеле и объяснён батохромный сдвиг полос флуоресценции эксиплексов при их взаимодействии с силикагелем.

Исследовано влияние слоя адсорбированных молекул воды на поверхности силикагеля на энергию адсорбции красителя и свойства эксиплексов.

Расчеты выполнены с использованием обменно-корреляционного функционала BHHLYP и базисами SVP (оптимизация геометрии) и TZVP (энергетические характеристики) с учетом дисперсионной поправки в приближении D3BJ. Использованы стандартные пакеты квантово-химических программ ORCA (v4.2.1), GAMESS US (version 11

Nov 2017 (R3)) и Firefly (v8.2.0 build 10258). Использована кластерная модель силикагеля $Si_{10}O_{11}(OH)_{18}$, полученная ранее в ЦФ РАН вырезанием фрагмента $Si_{10}O_{11}$ из аморфной структуры SiO_2, построенной методом молекулярной динамики, с дополнением оборванных связей гидроксильными группами [1].

1. Chashchikhin V., Rykova E., Bagaturyants A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 1440–1447.

ФОТОТОК В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $Cd_xPb_{1-x}S$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНОМ АНИОННОМ ФОНЕ

А.Д. Селянина[1], И.О. Селянин[2], Л.Н. Маскаева[1,3], В.Ф. Марков[1,3]
[1]УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002
[2]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, г. Екатеринбург, 620990
[3]Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062

Твёрдые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$ − хорошо изученные материалы для микроэлектроники, которые нашли свое применение в различных устройствах: от солнечных элементов до детекторов инфракрасного излучения. Одним из самых простых и экономичных методов получения тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ является метод гидрохимического осаждения, не требующий сложного и дорогостоящего оборудования, а также позволяющий легко регулировать структуру, морфологию, и, следовательно, функциональные свойства получаемых покрытий за счет изменения состава реакционной смеси.

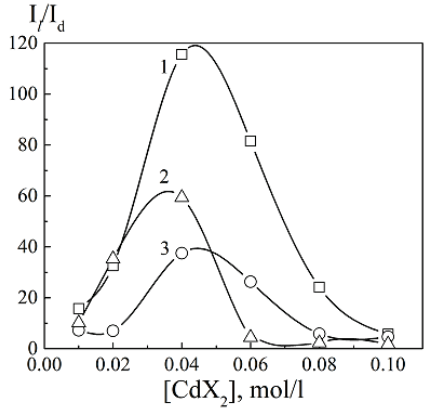


Рисунок. Зависимости плотности фототока к темновому току пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ от концентрации $CdBr_2$ (1), CdI_2 (2), $CdCl_2$ (3) в реакционной смеси.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) полупроводниковых структур являются наиболее доступными для экспериментальных исследований и дают ценную информацию об особенностях генерации, рекомбинации и переноса носителей заряда в этих системах. На Рис. представлена зависимость плотности фототока к темновому току пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ с никелевыми электродами от концентрации галогенида кадмия. Регистрация ВАХ проводилась в диапазоне приложенного напряжения

0 до 10 В с шагом 0.1 мкВ двухзондовым методом как без освещения, так и при освещении пучком света от симулятора солнечного излучения Zolix GLORIA-X500A в стандартных условиях: спектр AM1.5G, освещённость 100 мВт/см^2, температура 298 K.

Линейный вид полученных зависимостей, проходящих через начало координат, говорит об омическом механизме проводимости во всём диапазоне прикладываемых напряжений исследуемых образцов. Увеличение силы тока после освещения поверхности плёнок CdPbS говорит о наличии фотопроводимости, которая обусловлена генерацией дополнительных электронно-дырочных пар, возбуждаемых падающим светом. Максимальным отношением плотности фототока к темновому току обладают фоточувствительные элементы, изготовленные на основе пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$, полученных из реакционной смеси, содержащей 0.04 моль/л CdX_n, причем в ряду $CdCl_2 \rightarrow CdI_2 \rightarrow CdBr_2$ обсуждаемая характеристика растет.

Наибольшее превышение светового тока над темновым для пленок, полученных из ванн с бромидом кадмия, вероятно, связано с наибольшим содержанием индивидуальной фазы сульфида кадмия. Согласно модели Осипова-Неустроева [1], наличие на поверхности частиц PbS (*p*-тип) в межкристаллитных прослойках инверсионных слоёв сульфида кадмия *n*-типа способствует формированию инверсионного канала, в котором и происходит транспорт носителей заряда и осуществляется токоперенос. При освещении пленки пучком света, генерируемые в объеме кристаллитов электроны и дырки разделяются в пространстве при диффузии к поверхности кристаллитов. Пространственное разделение препятствует рекомбинации фотодырок и фотоэлектронов, поэтому время их жизни существенно возрастает по сравнению с временем жизни в объёме кристаллита, увеличивается и фототок. Таким образом, наночастицы CdS могут играть важную роль в осуществлении механизма фотопроводимости в обсуждаемых слоях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № H687.42Б.223/20).

1. Неустроев Л.Н., Осипов В.В. // ФТП. 1986. Т. 20. № 1. С. 59–65.

ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА С ВНЕДРЕННЫМИ CH_3CN И NO_x ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ МЕТОДАМИ XPS, NEXAFS И DFT

Г.И. Семушкина[1], Ю.В. Федосеева[1], Д.В. Пинаков[1], Г.Н. Чехова[1], И.П. Асанов[1], А.А. Макарова[2], А.В. Окотруб[1], Л.Г. Булушева[1]
[1]*ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090*
[2] *Physikalische Chemie, Institut für Chemie und Biochemie, Berlin, 14195*

Особый исследовательский интерес представляют углеродные материалы в качестве контейнеров для токсичных соединений NO_x, CCl_4, CH_3CN и др. Так, углеродные нанотрубки обладает фотокаталитическими свойствами, вызывая денитрификацию NO_x с образованием нетоксичного N_2. Низкотемпературный синтез фторированного графита (ФГ) позволяет получать матрицы C_2F_x с варьируемым содержанием фтора и межслоевым пространством. Благодаря данной слоистой структуре и уникальным амфотерным окислительно-восстановительным свойствам эти соединения могут использоваться в качестве нанореактора, в котором происходят превращения, не характерные для газовой фазы. Фотоионизация NO_x привлекает внимание с точки зрения изучения процессов в атмосфере Земли под действием солнечной радиации, поскольку эти соединения играют ключевую роль в окислительно-восстановительных циклах, в том числе способствуя истощению озонового слоя. Молекулы ацетонитрила же присутствуют в межзвездной среде, и понимание фрагментации ацетонитрила под действием ионизирующего излучения может пролить свет на ранние стадии звездообразования.

Целью данной работы являлось сравнительное исследование фотон-индуцированных процессов разложения CH_3CN и NO_x в межслоевом пространстве ФГ в высоком вакууме под воздействием высокоинтенсивного полихроматического фотонного пучка источника синхротронного излучения (СИ) BESSY II. Изменения состава облучаемых соединений и их электронного состояния после облучения исследовали в формате in situ с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и рентгеновской спектроскопии ближней тонкой структуры (NEXAFS). Для интерпретации экспериментальных данных использовали расчеты теории функционала плотности (DFT) фрагмента фторированного графена.

В работе показано, что CH_3CN стабилен в межслоевом пространстве ФГ в течение длительного времени. Однако, воздействие синхротронного пучка на CH_3CN, внедренный в ФГ, привело к разложению ацетонитрила до HCN и N_2 и образованию пиридиновых атомов N на границах вакансий слоя ФГ. При замене ацетонитрила на NO_x в межслоевом пространстве ФГ инициирует ряд окислительно-восстановительных реакций между молекулами-гостями при комнатной температуре. Основным продуктом данных реакций является NO_3. DFT-моделирование спектров NEXAFS C K-края и F K-края исходных образцов с учетом структурной неэквивалентности атомов углерода и фтора показало, что атомы фтора образуют фторированные углеродные цепи, чередующиеся с полиеноподобными углеродными цепями в слоях ФГ. Фотолиз способствовал усилению денитрификации интеркалята до N_2 и частичному дефторированию слоев, а также образованию вакансионных дефектов ФГ с пиррольным гидрогенизированным азотом.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ ФОСФАТА $Ca_8MnEu(PO_4)_7$

Е.В. Сипина[1], Е.С. Жуковская[1], Д.А. Спасский[1,2], Б.И. Лазоряк[1], Д.В. Дейнеко[1]

[1]*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991*

[2]*Университет г. Тарту, Тарту, Эстония*

Поиск доступных люминофоров, излучающих в красной области спектра, продолжается до настоящего времени, что объясняется требованиям к созданию высококачественного света от современных LED-осветителей. Ныне использующиеся и удовлетворяющие технологическим требованиям люминофоры, например, на основе нитридов, такие как $(Ba,Sr)_2Si_5N_8:Eu^{2+}$ [1] и $(Ca,Sr)SiAlN_3:Eu^{2+}$ [2], требуют достаточно суровых условий синтеза – сочетание высоких температур вплоть до 1700 °C, восстановительной атмосферы, присутствия плавней, а также склонны к реабсорбции излучения. Фторидные люминофоры на основе $K_2SiF_6:Mn^{4+}$ [3], излучающие чрезвычайно узкую полосу фотолюминесценции за счет внутриконфигурационных d-d переходов (используется для повышения яркости дисплеев), очень чувствительны к влаге в воздухе, что ограничивает их применение. В связи с вышеизложенным, люминофоры на основе фосфатов являются важными люминесцентными материалами ввиду их великолепной стабильности и доступных условий синтеза. В то же время известно, что введение ионов Mn^{2+} в структуру фосфатов типа β-$Ca_3(PO_4)_2$ позволяет как стабилизировать кристаллическую структуру за счет снижения геометрических напряжений в октаэдрической позиции при введении в нее ионов с меньшим по сравнению с Ca^{2+} ионным радиусом, так и получить фотолюминесцентные свойства ионов Mn^{2+}, которые демонстрируют широкую полосу в области 600–750 нм с пиком при 650 нм [4], что отвечает красной области видимого спектра.

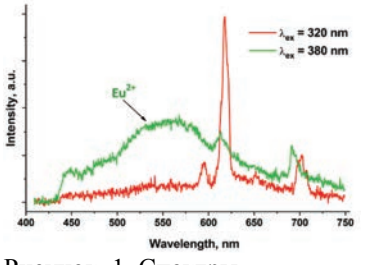


Рисунок. 1. Спектры фотолюминесценции $Ca_8MnEu(PO_4)$.

Для получения Mn^{2+}-содержащих фосфатов со структурой β-$Ca_3(PO_4)_2$ могут быть использованы как стандартный высокотемпературный твердофазный метод [4], так и метод соосаждения [5]. Как правило, получить кристаллы замещенных трикальцийфосфатов большая редкость. Имеются единичные исследования, посвященные уточнению кристаллических структур фосфатов β-$Ca_3(PO_4)_2$ типа по монокристальным данным [6]. Однако в случае $Ca_{9.975}Mn_{0.525}(PO_4)_7$ сообщалось о получении кристаллов из расплава (температура синтеза составляла 1100 °C) [7]. Также при использовании гидротермального метода путем добавления $Mn_3(PO_4)_2$ к $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (425 °C, 52000 psi) были получены кристаллы $Ca_9MnH(PO_4)_7$ [8,9]. Во всех указанных выше Mn^{2+}-содержащих фосфатах пространственная группа была определена как *R*3*c* (No. 161) ввиду гомовалентного замещения $Ca^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ с сохранением частной позиции M4.

В работе был синтезирован люминофор $Ca_8MnEu(PO_4)_7$ методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств исходных реагентов $CaCO_3$, MnO_2, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, Eu_2O_3 при 1100 °C в течение 50 ч в муфельной печи на воздухе. Для уточнения кристаллической структуры использовались данные синхротронной рентгенограммы измеренной с помощью большой камеры Дебая-Шеррера на линии луча BL15XU SPring-8 (2θ от 2° до 60°, шаг 0.003 °) с последующим уточнением методом Ритвельда с использованием программного обеспечения Jana2006. Проведенное исследование методом генерации второй оптической гармоники показало отсутствие сигнала, что позволило использовать центросимметричную пространственную группу *R*-3*c* для уточнения кристаллической структуры. Формирование центросимметричной структуры происходит за счет гетеровалентного замещения $3Ca^{2+} \rightarrow 2Eu^{3+} + \square$ с формированием вакансии в частной позиции M4. Анализ полученных данных показал, что ионы Eu^{3+} и Mn^{2+} занимают различные кристаллографические позиции, в соответствии с величинами их ионных радиусов. Так, Mn^{2+} полностью занимают октаэдрическую позицию M5, в то время как катионы европия совместно с Ca^{2+} заселяют более объемные позиции M1 и M3 (M1=M2 так как использовалась пространственная группа *R*-3*c* (No 167)).

Подтверждением центросимметричного строения является наличие характерного λ-подобного максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (ε) и отсутствие эффектов на тангенсе угла диэлектрических потерь (tan δ) при различных частотах измерительного поля для $Ca_8MnEu(PO_4)_7$. Таким образом,

$Ca_8MnEu(PO_4)_7$ претерпевает антисегнетоэлектрический фазовый переход при 850 К, что было дополнительно подтверждено данными дифференциальной сканирующей калориметрии.

Особенности фотолюминесцентных свойств были выявлены при изучении фосфата $Ca_8MnEu(PO_4)_7$. В отличие от ранее изученных $Ca_8MEu(PO_4)_7$, M = Mg^{2+}, Zn^{2+} синтезированный образец не демонстрировал яркого свечения в красной области спектра при возбуждении УФ. Были зарегистрированы характерные переходы Eu^{3+} очень низкой интенсивности при λ_{exc} = 320 нм. При изменении длины волны возбуждения λ_{exc} = 380 нм было найдено зеленое свечение соответствующее межконфигурационному $4f^65d \rightarrow 4f^7$ переходу Eu^{2+}. d-f переходы Eu^{2+} намного сильнее, чем d-d-переходы Mn^{2+} ввиду их запрещенности по спину и четности [10], что говорит о том, что ионы Eu^{2+} обладают большой способностью к поглощению УФ-излучения, а затем передают энергию ионам Mn^{2+}. Однако, в изученном фосфате $Ca_8MnEu(PO_4)_7$ характерного $^4T_1(G)$ – $^6A_1$ перехода иона Mn^{2+} зарегистрировано не было, что, по-видимому, связано с общей низкой интенсивностью свечения, либо проявлением эффекта концентрационного тушения. Однако, ранее было показано, что в фосфатах со структурой β-$Ca_3(PO_4)_2$ содержащих аналогичные концентрации ионов Mn^{2+}, например, $Ca_{9.5}Mn(PO_4)_7$ [5], эффектов концентрационного тушения не наблюдалось. Таким образом, в фосфате $Ca_8MnEu(PO_4)$ наблюдается сосуществование Eu^{2+}/Eu^{3+}, однако эффективного переноса энергии $Eu^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$ не установлено.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №19-77-10013-П).

1. Luong V.D., Zhang W., Lee H.R. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 7525–7528.
2. Hertle E., Bollmann J., Aßmann S. et al. // J. Lumin. 2020. V. 226. P. 117487.
3. Osborne R.A., Cherepy N.J., Seeley Z.M. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 107. P. 110140.
4. Wang J., Shang M., Cui M. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 285–295.
5. Lecointre A., Ait Benhamou R., Bessiére A. et al. // Opt. Mater. 2011. V. 34. P. 376–380.
6. Deyneko D.V., Aksenov S.M., Morozov V.A. et al. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. P. 823–830.
7. Mayer I., Cohen S., Gdalya S. et al. // Mater. Res. Bull. 2008. V. 43. P. 447–452.
8. Kostiner E., Rea J.R. // Acta Cryst. B. 1976. V. 32. P. 250.
9. Ruszala F.A., Kostiner E. // J. Cryst. Growth. 1980. V. 48. P. 473–474.
10. Shi L.A., Huang Y.L., Seo H.J. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. P. 6927–6934.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТОГО ПАЛЛАДИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ДЕАЛЛОИНГОМ СПЛАВОВ В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л.В. Ситников, Н.П. Кулик, Н.К. Ткачев
ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990

Селективное анодное растворение активных компонентов из сплавов (деаллоинг) находится в центре внимания исследователей последние 20 лет. С его помощью в водных растворах удается формировать нанопористые металлические структуры, однако последующая термическая обработка образцов вызывает укрупнение пор и лигаментов. Использование высокотемпературных ионных жидкостей в качестве сред для деаллоинга позволяет ускорить процесс растворения и одновременно с ним проводить отжиг. В настоящей работе осуществлен деаллоинг сплавов $Ag_{40}Pd_{60}$ и $Ag_{58}Pd_{42}$ в расплавах $(LiCl)_{0.57}(CsCl)_{0.26}(KCl)_{0.17}$ и $(CsCl)_{0.455}(NaCl)_{0.30(}KCl)_{0.245}$.

В температурном интервале 308-540°C проводили электролиз в потенциостатическом и гальваностатическом режимах, варьируя приложенный потенциал или плотность пропускаемого тока. Использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку с хлоридсеребряным электродом сравнения. Деаллоинг в течение 1 - 1.5 часов при постоянном потенциале на 100 - 400 мВ положительнее потенциала начала растворения серебра, так же, как и при плотности тока 17 мА/см^2, привел к практически полному удалению «жертвенного» металла из всего объема образцов. Оставшийся палладий приобрел трехмерную структуру, состоящую из взаимно непрерывных пор и связок размером от 100 нм до нескольких микрон. При этом микротвердость по Виккерсу уменьшилась в 4 - 10 раз для сплава $Ag_{40}Pd_{60}$ и 20 - 40 раз для $Ag_{58}Pd_{42}$. Пористость образца $Ag_{58}Pd_{42}$ после деаллоинга составила 60 объемных %.

Наши эксперименты показали, что морфология поверхности микропористого палладия в значительной мере определяется составом исходного сплава. Для образцов $Ag_{40}Pd_{60}$ размеры лигаментов превышают размеры пор, тогда как для сплава $Ag_{58}Pd_{42}$ эти величины близки. Температура электролиза не оказала существенного влияния на степень пористости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00267а).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ Al-Ga-La И Al-Ga-Ce

В.М. Скачков, С.А. Бибанаева, Л.А. Пасечник, И.С. Медянкина
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Чистый алюминий редко используется из-за своих невысоких механических свойств, для повышения которых алюминий легируют различными элементами [1], в том числе переходными и редкоземельными металлами [2]. В работе изучен синтез сплавов Al с 1 ат.% Ga и 1 ат.% La, и Al с 1 ат.% Ga и 1 ат.% Ce методом высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей [3]. В качестве солевой составляющей применялась легкоплавкая смесь NaF-KCl-AlF_3 с добавлением соответствующих оксидов вводимых металлов. Синтез проводился при температуре 800±20°C в шахтной печи с открытой спиралью при постоянном перемешивании. Рассмотрено влияние этих легирующих добавок на структуру сплава (Рис. 1).

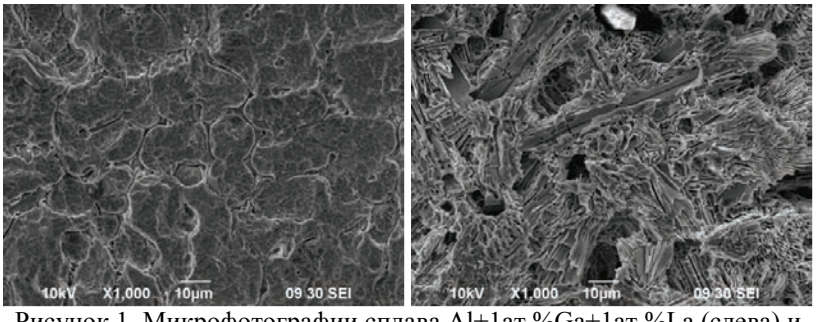


Рисунок 1. Микрофотографии сплава Al+1ат.%Ga+1ат.%La (слева) и сплава Al+1ат.%Ga+1ат.%Ce (справа)

Микротвердость не является физической константой вещества, однако ее можно считать условной характеристикой сопротивления упруго-пластическим деформациям [4]. Микротвердость полученных сплавов составила 551 и 571 МПа, соответственно, что в два раза выше чистого отожженного алюминия марки А99 (275 МПа). Скорость коррозии в крепком солевом растворе сплава Al-1ат.%Ga-1ат.%La составила 11,8 г/(м^2·год), а сплава Al-1ат.%Ga-1ат.%Ce оказалась в два раза выше 21,8 г/(м^2·год).

Рентгенофазовый анализ показал, что в этих сплавах галлий изоморфно замещает алюминий в кристаллической решетке, не оказывая сильного ее искажения. В сплаве Al-1ат.%Ga-1ат.%La в заданных условиях синтеза образуется два интерметаллических соединения, $Al_{11}La_3$ и небольшое количество $GaLa_3$. У сплава Al-1ат.%Ga-1ат.%Ce было зафиксировано одно интерметаллическое соединение – Al_3Ce.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирования алюминия и магния. М. МИСИС 2002. 376 с.
2. Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М. Металлургия. 1975. 248 с.
3. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. // Fluorine Notes. 2018. V. 2. P. 3-4.
4. Григорович В.К. Твердость и микротвердость металлов. М. Наука. 1976. 230 с.

ПОДБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОТ ПРИМЕСЕЙ

Д.Н. Смирнова[1], И.С. Гришин[2], Н.Н. Смирнов[2]
[1] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), ул. Академическая, 1, Иваново, 153045*
[2] *ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Шереметевский проспект, 7, Иваново, 153000*

При производстве кормовых и пищевых продуктов на основе фосфорной кислоты содержание токсичных компонентов жестко регламентируется, особенно по соединениям фтора и тяжелым металлам [1]. По этой причине в настоящее время проблеме очистки ЭФК уделяется огромное внимание. Одними из перспективных технологий получения очищенной фосфорной кислоты (ОФК) являются схемы очистки, основанные на отдувке фтористых соединений и адсорбционной очистке на углеродных материалах [2]. В работе выполнен комплекс исследований, направленный на установление взаимосвязи между ионным составом ЭФК, свойствами углеродных материалов и эффективностью отгонки фтора и адсорбции соединений титана и кремния.

Определено, что, несмотря на основные свойства углеродных материалов при низких значениях pH, адсорбенты способны поглощать соединения алюминия, железа, титана и кремния. Такое поведение адсорбентов можно объяснить комплексообразованием в растворе ЭФК. Основные центры на поверхности углеродных материалов способны вступать в ионный обмен с анионами, представляющими собой комплексные соединения металлов. Установлено, что суммарная емкость угля составляет около 1 кг/кг, сажи – 0.6 кг/кг. Уголь БАУ показывает большую гидрофильность, адсорбируя почти втрое большее количество влаги. Поглотительная способность БАУ по примесям выше всего на 20 % при том, что уголь обладает гораздо более развитой пористой структурой, чем техуглерод. Адсорбционная способность углеродных материалов при комплексной очистке по соединениям алюминия и железа выше как на угле БАУ, так и на саже П 514 выше в 2-3 раза. Установлено, что при низких pH углеродные материалы проявляют основные свойства, поэтому при очистке ЭФК выражена склонность к анионному обмену. Адсорбционной очистке на углеродных материалах способствует образование в растворе комплексных соединений металлов с отрицательным зарядом.

Адсорбент вследствие ионного обмена приводит к разрушению фторидных комплексных соединений, что ускоряет отгонку фтористых соединений в газовую фазу и инициирует кристаллизацию осадков.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (проект № FZZW-2020-0010) и с использованием ресурсов центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

1. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Монография ГОУ ВПО ИГХТУ, 2007. 304 с.
2. Смирнов Н.Н., Кочетков С.П. и др. // Химическая технология. 2004. № 1. С. 14–18.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БАЗЫ ДАННЫХ NUCLEA

Т.В. Соколова[1], Д.А. Юрченко[1], В.И. Альмяшев[1,2,3], В.Л. Столярова[1,4], В.А. Ворожцов[1,4]

[1]ИХС РАН, наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034
[2]НИТИ, Копорское шоссе, 72, Ленинградская обл., 188540
[3]СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5Ф, Санкт-Петербург, 197022
[4]СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034

Система Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 является основой для широкого спектра керамических, стеклообразных и стеклокристаллических материалов, перспективных в различных областях современного материаловедения. Особый интерес представляет получение на основе рассматриваемой системы биологически совместимой керамики для стоматологии и медицинских применений [1], материалов для оптической промышленности и технологии огнеупоров [2], а также протекторных покрытий для высокотемпературных технологий [3, 4].

Однако противоречия в имеющейся информации о фазовых равновесиях в системе Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 не позволяют однозначно планировать условия синтеза и применения, а также прогнозировать физико-химические характеристики получаемых материалов на основе указанной системы. В связи с этим в настоящей работе рассмотрены известные данные о фазовых равновесиях в системе Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 и проведён расчёт сечений её фазовой диаграммы для восполнения пробелов и разрешения противоречий, возникающих при описании высокотемпературных равновесий в рассматриваемой системе.

Фазовые равновесия в системе Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 рассчитаны на основе термодинамического подхода с использованием базы данных NUCLEA и минимизатора энергии Гиббса GEMINI2 [5]. Часть рассчитанных изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы при температурах 400.15-2550.15 К была приведена ранее [6]. В настоящей работе обсуждаются не опубликованные в исследовании [6] изотермические сечения, а также изоплеты, рассчитанные до температуры 3000 К, как показано на Рис. 1.

На диаграмме состояния системы Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2 наблюдались одно-, двух- и трёхфазные поля фазовых равновесий с участием индивидуальных оксидов, соединений бинарных систем: муллита и циркона, а также расплава. Следует отметить, что в базе данных

NUCLEA соединения, входящие в состав системы Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2, рассматриваются как стехиометрические с нулевой областью гомогенности. Особое внимание при расчёте было уделено выявлению особенностей поверхности ликвидуса изучаемой системы, включая температуры существования равновесий с участием расплава, координаты эвтектических точек и протяжённость области жидкофазного расслаивания.

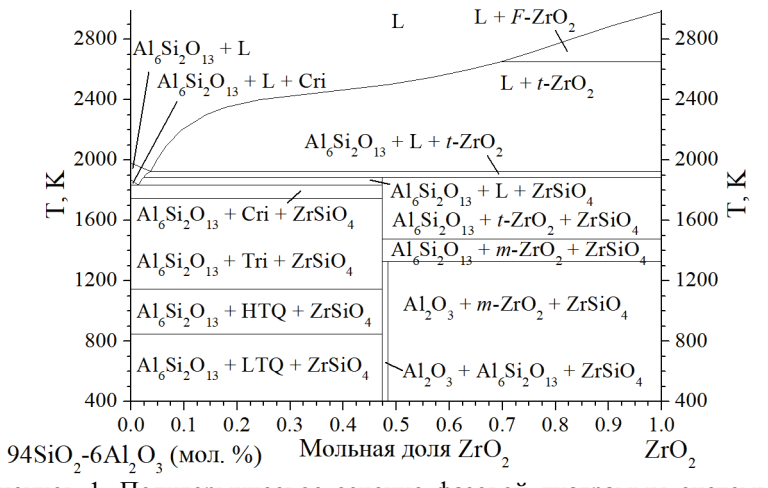


Рисунок 1. Политермическое сечение фазовой диаграммы системы Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2, рассчитанное с использованием базы данных NUCLEA. $Al_6Si_2O_{13}$ – муллит, L – расплав, $ZrSiO_4$ – циркон, LTQ, HTQ, Tri и Cri – полиморфные модификации оксида кремния: низкотемпературный кварц, высокотемпературный кварц, тридимит и кристобалит соответственно.

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

1. Wang W., Ma S., Fuh J.Y.H. et al. // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2013. T. 68. C. 2565.
2. Baudнn C., Criado E., Bakali J.J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. C. 697–703.
3. Claussen N., Jahn J. // J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. P. 228–229.
4. Tummala R.R. // J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. P. 895–908.
5. Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S. et al. // Prog. Nucl. Energy. 2010. V. 52. P. 84.
6. Vorozhtcov V.A., Yurchenko D.A., Almjashev V.I. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. T. 47. C. 417–426.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ «Pr-Sr-Ni-O» И «Pr-Ca-Ni-O»

Е.Е. Соломахина, М.А. Шадрина, А.С. Урусова, В.А. Черепанов,
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Целью настоящей работы является изучение фазовых равновесий, кристаллической структуры и физико-химических свойств индивидуальных фаз, образующихся в системах Pr–Ca–Ni-O и Pr–Sr–Ni-O при 1100 ºС на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных реагентов были использованы оксид празеодима Pr_6O_{11} (99,9%), ацетат никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (квалификации х.ч.), карбонаты кальция $CaCO_3$ (99,9%) и стронция $SrCO_3$ (99,9%). Отжиг проводили при температуре 1100 ºС в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в агатовой ступке в среде этилового спирта. После последнего отжига образцы закаляли на воздухе. Скорость закалки – 500º/мин.

Все синтезированные образцы были проанализированы методом рентгеновской порошковой дифракции, с использованием дифрактометра Inel Equinox 3000 в Cu K_α-излучении (λ = 1.5418 Å). Уточнение параметров кристаллической решетки полученных образцов проводилось методом Ритвельда в программном пакете «FullProf».

Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью метода йодометрического титрования и полного восстановления образцов в потоке H_2 в ТГ-установке. Для изучения зависимости содержания кислорода от температуры использовали метод термогравиметрического анализа.

Для изучения транспортных свойств и КТР порошки полученных образцов прессовали в виде брусков и спекали при температуре 1200 °С в течение 20 часов на воздухе.

Температурная зависимость относительного линейного расширения измерена на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 25 – 1100 °С на воздухе.

Общую электропроводность и термо-ЭДС измеряли 4-х контактным методом при постоянном токе в интервале температур 25-1100 °С на воздухе.

В системе Pr-Ca-Ni-O на данный момент установлено образование двух твёрдых растворов: $Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ ($0 \le x \le 0.5$) и $Pr_{1-x}Ca_xO$ ($0 \le x \le 0.1$).

Установлено, что для твердого раствора $Pr_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ в зависимости от содержания кальция возможно образование трех типов кристаллических структур. Таким образом, образцы с содержанием кальция $0 \leq x \leq 0.1$ описываются орторомбической ячейкой (пр. гр. *Fmmm*), а с $0.2 \leq x \leq 0.3$ и $0.4 \leq x \leq 0.5$ – тетрагональной (пр. гр. *I*4/*mmm*) и орторомбической (пр. гр. *Bmab*) структурой, соответственно.

На основе анализа рентгенографических данных был построен изобарно-изотермический разрез диаграмм состояния PrO_x-CaO-NiO с разделением на 5 полей при 1100 °C на воздухе.

В системе Pr–Sr–Ni-O на данный момент установлено образование твердого раствора $Pr_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). На данный момент система изучена не до конца и требует продолжения работы по изучению фазовых равновесий для данной системы относительно возможности образования твердых растворов и индивидуальных фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

ЭФФЕКТ ЗАМЕЩЕНИЯ ПО А-ПОДРЕШЁТКЕ В ДВОЙНОМ МАНГАНИТЕ $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$

Е.В. Стерхов[1], С.А. Упоров[1], Л.Б. Ведмидь[1], Е.В. Мостовщикова[2], О.М. Федорова[1], С.Г. Титова[1]

[1]*ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016*

[2] *ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108*

Слоистые манганиты $RBaMn_2O_6$ с различными ионами редкоземельных металлов в составе могут существенно изменять свою проводимость [1], магнитные свойства [2] и т.д. Наиболее типичным примером этого являются различные основные состояния оксидов $SmBaMn_2O_6$ (антиферромагнитного типа CE (CE-АФМ)) и антиферромагнитного типа $NdBaMn_2O_6$ (А-АФМ). Путем смешивания этих различных основных состояний могут быть получены новые материалы с переходом металл-изолятор (М-И) вблизи комнатной температуры. Не менее важным является фундаментальный интерес к определению роли замещения по *R*-подрешетке в формировании различных зарядовых (З-ОО1,2) и/или орбитальных упорядоченных состояний.

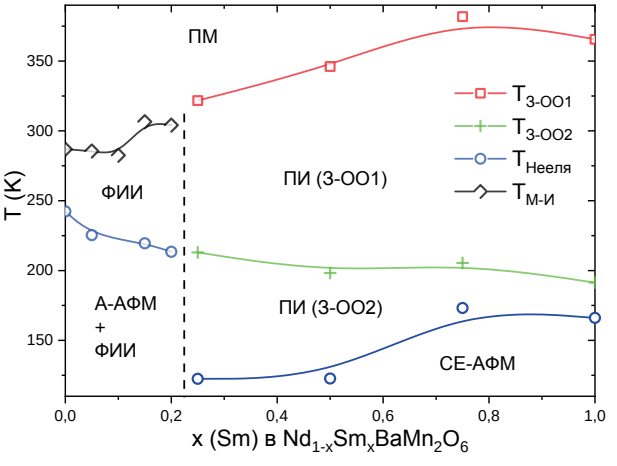


Рисунок 1. Диаграмма магнитного и электрического состояний твердых растворов $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$. ПМ – парамагнитный металл, ФИИ – ферримагнитный изолятор, ПИ – парамагнитный изолятор, З-ОО1 – зарядово-орбитальный порядок 1, З-ОО2 – зарядово-орбитальный порядок 2.

Для исследования кристаллической структуры, электрических и магнитных фазовых переходов твердых растворов $Nd_{1-x}Sm_xBaMn_2O_6$ мы использовали рентгеновскую порошковую дифракцию, дифференциальную сканирующую калориметрию, ИК-спектроскопию, четырехзондовый метод и вибрационную магнитометрию.

При комнатной температуре образцы с высоким содержанием самария $0.25 < x < 1$ проиндексированы в рамках псевдотетрагональной структуры с пространственной группой *P4/mmm*. При малом содержании Sm $0 < x < 0,1$ кристаллическая структура является орторомбической *Pmmm*. Образцы с $x = 0.15$ и $x = 0.20$ демонстрируют переходное двухфазное состояние, сочетающее как непроводящую тетрагональную, так и проводящую орторомбическую фазы.

Основные результаты представлены на Рис. 1, видно, что переходы М-И и ЗО-О1 являются монотонными функциями содержания самария. Температура Нееля имеет минимальное значение при x между 0.2-0.75 из-за конкуренции между А- и СЕ-типами состояний АФМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-12013).

1. Nakajima T., Kageyama H., Yoshizawa H. et al. // J. Phys. Soc. Jpn. 2002. V. 71. P. 2843–2846.

2. Trukhanov S.V., Troyanchuk I.O., Hervieu M. et al. // Phys. Rev. B. 2002 V. 66. P. 1–10.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГАФНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.Л. Столярова[1], В.А. Ворожцов[1], А.Л. Шилов[1]
[1]*СПбГУ, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034*
[2]*ИХС РАН, наб. Адм. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034*

В настоящей работе обобщены полученные впервые в последние годы экспериментальные данные о процессах испарения и термодинамических свойствах бинарных, трёх- и четырёхкомпонентных систем на основе оксидов гафния и РЗЭ, изученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при температурах до 3000 К. Проиллюстрированы потенциальные возможности полуэмпирических и статистико-термодинамического подходов для прогнозирования термодинамических свойств рассматриваемых систем при высоких температурах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Обсуждаются достоинства полуэмпирических методов расчёта, включая методы Колера, Редлиха-Кистера и Вильсона, а также на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных при сопоставлении с экспериментальными результатами.

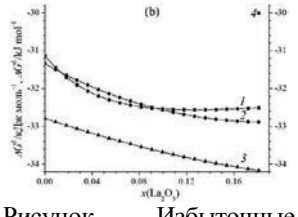


Рисунок. Избыточные энергии Гиббса в системе La_2O_3-Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2 при 2330 К, рассчитанные полуэмпирическими методами Колера (1), Редлиха-Кистера (2), Вильсона (3) и на основе подхода ОРТАР (4) на концентрационном сечении с постоянным соотношением мол. дол. компонентов, равным: $x_{Sm2O3}/x_{HfO2} = 0.37$.

Установлено, что наилучшее соответствие между рассчитанными на основе полуэмпирических подходов и экспериментальными данными получено методом Вильсона. В частности, в системе Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2 применение метода Вильсона для оценки величин избыточной энергии Гиббса оправдано в концентрационных интервалах, удалённых от бинарных систем. Отметим, что наилучшим соответствием с экспериментальными данными об активностях оксидов лантаноидов в исследованных четырёхкомпонентных системах характеризуются результаты, полученные на основе подхода ОРТАР по данным для соответствующих бинарных систем.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА La-ЗАМЕЩЕННЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

А.Ю. Судакова[1], З.А. Михайловская[1,2]
[1]*Уральский Федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург*
[2] *ИГГ УрО РАН, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург*

Сложные оксиды со структурой шеелита описываются общей формулой ABO_4 и отличаются разнообразием химического состава, что обеспечивает различные физико-химические свойства и полифункциональность данных соединений. Например, они могут использоваться в качестве фотокатализаторов, люминофоров, СВЧ-диэлектриков, ионных проводников, применяться как основа для твердотельных лазеров и так далее. Поэтому получение сложных оксидов со структурой шеелита представляет большой интерес для изучения.

Работа посвящена исследованию процессов синтеза, определению областей гомогенности и изучению свойств твердых растворов на основе $SrMoO_4$ и $CaMoO_4$ при замещении позиции А атомами лантана. Замещение было реализовано по механизму катионных вакансий, с образованием серий сложных осксидов $Ca_{(1-3x)}La_{2x}MoO_4$ и $Sr_{(1-3x)}La_{2x}MoO_4$.

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии с последующей аттестацией состава полученных соединений методом рентгенофазового анализа. Выявлено, что образование твердых растворов на основе $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр.гр. I $4_1/a$) возможно при $x \leq 0.175$ и $x \leq 0.15$ соответственно. Рассчитанные параметры элементарной ячейки соответствуют замещению бóльшим и меньшим (по сравнению с кальцием или стронцием) ионным радиусом лантана (r_{La}^{3+}=1.17 Å, r_{Ca}^{2+}=1.12 Å, r_{Sr}^{2+}=1.26 Å).

Изучены оптические свойства твердых растворов. На спектрах диффузного отражения обнаружена полоса поглощения в ультрафиолетовом диапазоне, соответствующая переходам внутри анионного комплекса $[MoO_4]^{2-}$. Выявлено снижение ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации лантана.

Методом импедансной спектроскопии проведено исследование электропроводности полученных сложных оксидов. Показано, что электропроводящие характеристики $(Ca/Sr)_{1-3x}La_{2x}MoO_4$ снижаются

вследствие уменьшения подвижности ионов кислорода из-за внедрения в структуру ионов лантана.

Зафиксированы структурные изменения образцов вследствие допирования. На рамановских спектрах обнаружено искажение MoO_4 полиэдров, вызванное увеличением числа катионных вакансий при росте концентрации допанта. Методом ДТА выявлены термические эффекты, соответствующие упорядочению подрешетки кислорода в результате разворота полиэдров.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (№20-73-10048). Дооснащение и комплексное развитие ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН осуществляется при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Соглашение № 075-15-2021-680.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, МЕХАНИЧЕСКИХ, ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ И ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ НОВЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ ZrVGe, HfVGe

Д.В. Суетин
ИХТТ УрО РАН, Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Бинарная система Zr–V представляет интерес для многих функциональных приложений в современной технике, в частности, в сталеплавильном производстве, электротехнике, атомной энергетике. С другой стороны сплавы V-Ge используются в экстремальных условиях окружающей среды из-за таких свойств, как высокая твердость, относительно высокие значения температуры плавления и повышенная коррозионная стойкость. В частности поэтому возникает интерес исследователей и к тройной системе Zr-V-Ge. Недавно было синтезировано тройное соединение ZrVGe, и в нем была обнаружена сверхпроводимость с T_C ~6 K [1]. Также сообщается о существовании изоструктурного HfVGe [2].

В настоящей работе определены структурные, электронные, механические свойства, поверхность Ферми и химическая связь новых V содержащих изоструктурных сверхпроводников ZrVGe, HfVGe.

Все расчеты проведены в рамках метода FLAPW, реализованного в программном пакете WIEN2k [3]. Использовалась обобщенная градиентная поправка обменно-корреляционного потенциала GGA в форме PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [4].

Данные соединения обладают тетрагональной структурой типа CeFeSi (пространственная группа P4/nmm). Вид кристаллических структур ZrVGe, HfVGe показан на Рис. 1. Была проведена структурная оптимизация систем по параметрам решетки и атомным координатам.

Найдено, что данные соединения являются энергетически стабильными, причем ZrVGe стабильнее HfVGe. Значения плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ достаточно близки друг к другу, основной вклад в прифермиевскую область дают V 3d состояния при добавке Zr 4d и Ge 4p состояний, Табл. 1. Эти состояния определяют вид поверхности Ферми, которая составлена 4 электронными и дырочными поверхностями: 2 небольшими параболоидами, центрированными около Z, связной поверхностью около Г совместно с небольшим замкнутым карманом, а также 4 цилиндрическими листами по краям зоны Бриллюэна, Рис. 1.

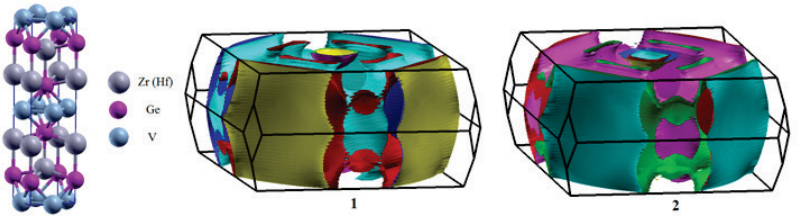


Рисунок 1. Кристаллическая структура и поверхности Ферми ZrVGe (1) и HfVGe (2).

Таблица 1. Полные и парциальные плотности состояний ($N(E_F)$, $N^l(E_F)$, в сост./эВ/форм.ед.) на уровне Ферми для ZrVGe и HfVGe.

система	$N(E_F)$	$N^{M\ 4d}$ (E_F)	$N^{V\ 3d}$ (E_F)	$N^{Ge\ 4p}$ (E_F)	$N^{Ge\ 4s}$ (E_F)	$N^{M\ s,p}$ (E_F)
ZrVGe	1.613	0.231	0.690	0.045	0.001	0.005
HfVGe	1.533	0.187	0.673	0.051	0.002	0.004

Таблица 2. Рассчитанные модули сжатия, сдвига (B, G, в ГПа) в модели Фойгта-Реусса-Хилла, их отношение (B/G), модули Юнга (Y, в ГПа), коэффициент Пуассона (υ), коэффициент анизотропии по Зенеру (Z), универсальный индекс анизотропии (A^U) для сверхпроводников ZrVGe, HfVGe, а также родственных систем $ZrGe_2$, Zr_5Ge_3 и $Zr_2V_3Ge_4$.

система	B	G	B/G	Y	υ	Z	A^U
ZrVGe	145.3	92.6	1.57	229.0	0.237	2.15	2.520
HfVGe	159.5	100.7	1.58	249.6	0.239	1.70	1.996
$ZrGe_2$	112.5	79.9	1.41	193.8	0.213	1.08	0.191
Zr_5Ge_3	126.4	91.0	1.39	220.2	0.210	0.87	0.049
$Zr_2V_3Ge_4$	158.3	106.0	1.49	260.0	0.226	1.17	0.061

Показана механическая стабильность данных тетрагональных кристаллов исходя из значений упругих констант C_{ij}. Значения упругих модулей B и G невысоки, что свидетельствует о малой твердости этих материалов, Табл. 2. Для всех соединений значения B>G в 1.4-1.6 раза. Получено, что значения упругих модулей V содержащих систем выше относительно $ZrGe_2$, Zr_5Ge_3. Исходя из значений B/G и критерия Пуга [5] хрупко-пластичного поведения системы, ZrVGe и HfVGe являются хрупкими. Также значение коэффициента Пуассона систем занижено относительно типичных пластичных металлических материалов. Расчеты коэффициента анизтропии по Зенеру Z и универсального

индекса анизотропии A^U показали, что максимальной анизотропией обладают ZrVGe и HfVGe.

Анализ химической связи в ZrVGe и HfVGe показал, что между атомами Zr и V реализуются металлические связи, а взаимодействия V-Ge и Zr-Ge включают в себя ионную, металлическую и ковалентную компоненты. Также были рассчитаны заряды на атомах по схеме Бейдера [6].

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119031890025-9).

1. Machado A.J.S., Santos F.B., de Lima B.S. et al. // Phys. Lett. A. 2015. V. 379. P. 1057.
2. Morozkin A.V. // J. Alloys. Compd. 1999. V. 289. P. L10-L11.
3. Blaha P., Scwartz K., Madsen G.K.H. et al. WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Vienna. Vienna University of Technology, 2001.
4. Perdew J.P, Burke S., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865.
5. Pugh S.F. // Phil. Mag. 1953. V. 45. P. 823.
6. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Int. Series of Monographs on Chemistry. Clarendon Press. Oxford (1990).

DFT АНАЛИЗ ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ β-КРИСТОБАЛИТА

С.И. Сулейманов[1], А.М. Максумова[1], С.Г. Гаджимурадов[1],
И.М. Абдулагатов[1], А.И. Абдулагатов[1,2]
[1]Дагестанский государственный университет,
ул. М. Гаджиева, 43-а, Махачкала, 367000
[2]ООО АСО НаноТех, ул. М. Гаджиева, 43-а, Махачкала, 367000

Как показывают экспериментальные исследования процессов термического атомно-слоевого осаждения (АСО) пленок оксида молибдена (MoO_x), на поверхности β-кристобалита с использованием $MoOCl_4$ и H_2O [1] преимущественно образуются монофункциональные (монодентатные) структуры -O-$MoOCl_x(OH)_{3-x}$, которые возникают при газофазном гидролизе во вторичных реакциях каждого цикла АСО:

$$](-O)_x\text{-}MoO(Cl)_{4-x}* + (4-x)H_2O_{(г)} \rightarrow](-O)_x\text{-}MoO(OH)_{4-x}* + (4-x)HCl_{(г)},$$

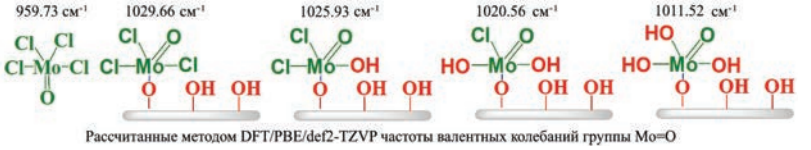
где * – поверхностные реакционные группы,] – поверхность, HCl – газообразный продукт поверхностных реакций.

Степень протекания данных реакций зависит от концентрации активных силанольных групп на поверхности β-кристобалита [2], а возможность её определения является актуальной задачей, так как полнота замещения Cl-лигандов на OH-группы влияет на структуру получаемых пленок MoO_x.

Экспериментально степень протекания этих реакций, а соответственно, и концентрацию поверхностных OH-групп, на наш взгляд, можно оценить количественно с помощью интегральных спектроскопических параметров асимметрии и эксцесса [3], рассчитанных из массива данных ИК-спектров оксидных молибденсодержащих структур на поверхности β-кристобалита. Но для оценки корреляции этих параметров и степени полноты протекания вторичных реакций замещения необходимо знать закономерности изменения характеристических частот (и интенсивностей полос) колебаний определенных «маркерных» функциональных групп атомов. Для решения этой проблемы нами были выполнены квантовые расчёты ИК-спектров $MoOCl_4$ и монофункциональных структур -O-$MoOCl_x(OH)_{3-x}$ (x=1-3) методом DFT/PBE/def2-TZVP, с использованием кластерных моделей поверхности SiO_2 на основе сечения <111> с

параметрами β-кристобалита (в качестве псевдоатомов использовали атомы H). Все расчёты были проведены в программе Orca 4.2.0.

В качестве «маркерной» функциональной группы атомов нами выбрана группа Mo=O, валентные колебания которой обладают максимальной интенсивностью полосы поглощения в ИК-спектре (рассчитанная частота 959.73 см$^{-1}$), и поэтому по данной полосе поглощения на практике удобно проводить количественную оценку изменения её спектральных параметров.



Рассчитанные методом DFT/PBE/def2-TZVP частоты валентных колебаний группы Mo=O

Как видно из полученных результатов, выжимка которых представлена на Рис., частота полосы поглощения Mo=O зависит от количества близкорасположенных к ней OH-групп. Стоит отметить, что реакция молекулы $MoOCl_4$ с поверхностными силанольными группами SiO_2 сразу приводит к росту частоты поглощения Mo=O. Затем с увеличением степени полноты замещения Cl-лигандов на OH-группы происходит медленное снижение частоты с 1029.66 до 1011.52 см$^{-1}$, на практике степень этого снижения можно количественно оценить с помощью вышеупомянутых параметров асимметрии и эксцесса. Представленный подход, возможно, послужит основой создания новых экспериментальных методик исследования и мониторинга полноты протекания реакций в АСО.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное Задание FZNZ-2020-0002).

1. Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Палчаев Д.К. и др. // ЖФХ. 2022. Т. 96. № 10. С. 1-9.

2. Дроздов Е.О., Гукова А.Н., Дубровенский С.Д. и др. // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 9. С. 1551-1561.

3. Pankrushina E.A., Kobuzov A.S., Shchapova Y.V., Votyakov S.L. // J. Raman Spectrosc. 2020. V. 51. P. 1549-1562.

ВЛИЯНИЕ NH_2-МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА UiO-66

К.Л. Тимофеев, Т.С. Харламова, О.В. Водянкина
Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050

В настоящее время большое внимание ученых привлекает «зеленая химия», в том числе использование возобновляемых источников сырья для производства важных органических соединений [1]. Одним из наиболее перспективных способов применения биовозобновляемых ресурсов является получение биотоплив, в том числе биодизеля. Данный процесс сопровождается образованием ряда побочных продуктов (пропиленгликоль, 5-гидроксиметилфурфураль и др.), которые, в свою очередь, могут быть использованы для синтеза ценных соединений, тем самым формируя безотходный цикл производств. Для их превращения необходимо проведение различных каталитических процессов, что требует создания эффективных катализаторов [2].

В качестве каталитических систем для процессов жидкофазного окисления побочных продуктов производства биотоплива, таких как 5-гидроксиметилфурфураль, часто используют нанесенные катализаторы, где носителем является оксиды (TiO_2, Al_2O_3, CeO_2 и тд.), а активным компонентом выступают благородные металлы [2]. Для таких катализаторов выбор носителя является важным, так как благодаря его кислотно-основным, окислительно-восстановительным свойствам и возможным взаимодействиям с активным компонентом носитель оказывает влияние на каталитические свойства катализатора.

В последние годы все больший интерес исследователей привлекают металлорганические координационные полимеры (МОКП). Данные структуры состоят из кластеров металла, объединенных в каркас между собой органическими молекулами (линкерами). Благодаря возможности варьировать как металл, так и линкер, МОКП обладают обширной вариативностью структур и легко поддаются модифицированию текстурных характеристик и функциональных свойств.

Одними из наиболее перспективных МОКП являются полимеры на основе терефталата циркония UiO-66 ввиду его интересных текстурных характеристик и беспрецедентной стабильности [3]. Модифицирование UiO-66 NH_2-группами должно способствовать изменению кислотно-основных свойств МОКП, а также созданию дополнительной функциональности для стабилизации металлических частиц или дальнейшего модифицирования. В настоящее время в литературе

приводятся результаты синтеза NH_2-модифицированных UiO-66, однако их текстурные характеристики и кислотно-основные свойства остаются мало изученными.

Данная работа посвящена изучению физико-химических свойств аминомодифицированных МОКП UiO-66-NH_2 с различным соотношением терефталатных и аминотерефталатных линкеров.

Серия образцов с разным содержанием терефталатных и аминотерефталатных линкеров UiO-66-NH_2 (X), где X – доля терефталата, мол.%, была синтезирована методом сольвотермального синтеза с использованием терефталевой и аминотерефталевой кислот и $ZrO(NO_3)_2 \times H_2O$. Структурные особенности полученных образцов исследовали методами рентгенофазового анализа, ИК спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота; основные свойства образцов исследовали по адсорбции кислот из водных растворов.

Согласно рентгенофазовому анализу, полученные образцы характеризуются высокой степенью кристалличности; на рентгенограммах образцов наблюдаются только рефлексы, характерные для ГЦК структуры UiO-66 (Рис. 1). Данные ИК спектроскопии, в частности, появление полос колебаний C–N (1258 и 1338 $см^{-1}$) и N–H (1554 и 1619 $см^{-1}$), интенсивность которых растет с увеличением доли аминотерефталатного линкера, дополнительно свидетельствует о формировании структуры UiO-66 с разным содержанием аминотерефталатных и терефталатных линкеров. Таким образом, было показано, что структура UiO-66 в UiO-66-NH_2 (X) образцах сохраняется при любом соотношении используемых линкеров.

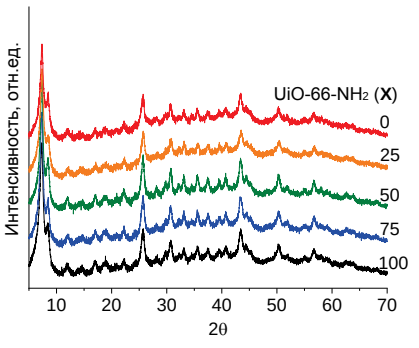


Рисунок. 1. Рентгенограммы полученных образцов

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, немодифицированный образец характеризуется наличием двух максимумов при ~0,9 нм и 0,6 нм на распределении микропор по размерам. Для образцов UiO-66-NH_2 (X) с ростом доли аминотерефталатных линкеров, наблюдается уменьшение

доли пор с диаметром ~0,9 нм. Для UiO-66-NH_2 (0) образца на распределении микропор по размерам присутствуют только поры с диаметром в ~0,6 нм. Наблюдаемое изменение распределения пор по размерам связано с изменение размера входа в поры, образуемого терефталатными мостиками, в результате изменения ориентация бензольных колец [4].

Согласно результатам исследования основных свойств, наблюдается увеличение общего количества основных центров в UiO-66-NH_2 (X) образцах с ростом содержания аминотерефталатных линкеров в образце до 75% (Рис. 2). При этом количество сильных основных центров увеличивается менее значительно. Полная замена линкеров в UiO-66 на аминотерефталатные сопровождается резким снижением общего количества основных центров, практически все центры в таком образце являются сильными. Изменение количества основных центров может быть связано с увеличением количества NH_2-групп, с одной стороны, и их доступностью для протонирования, с другой стороны.

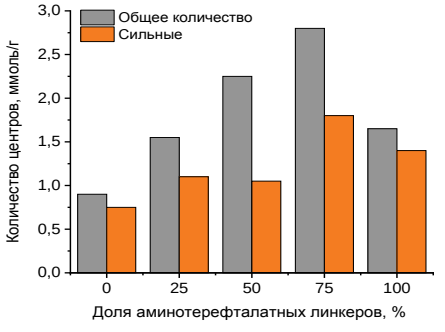


Рисунок 2. Зависимость количества основных центров от содержания аминотерефталатных линкеров в образцах

Таким образом, показано, что варьирование соотношения линкеров оказывает существенное влияние на текстурные характеристики и функциональные свойства UiO-66-NH_2 (X) образцов, при этом оптимальное количество вводимого аминотерефталатного линкера определяется последующим применением модифицированного МОКП.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 19-73-30026).

1. Zareanshahraki F., Lu J., Yu S. et al. // Prog. Org. Coatings. 2020. V. 147. P. 1057251.
2. Timofeev K.L., Vodyankina O. // React. Chem. Eng. 2021. V. 6. P. 418-440.
3. Trickett C. A. et al. // Nature Chem. 2019. V. 11. P. 170-176.
4. Friebe S., Geppert B. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 14. P. 12878.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ КОМПОНЕНТЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ РЕАКТОРНЫХ УСТАНОВОК С ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯМИ

А.В. Тимчук[1,2], Е.Б. Шуваева[1,2], М.Е. Котова[1,3], В.И. Альмяшев[1,2,3]
[1]СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5ф,
Санкт-Петербург, 197022, Россия
[2]ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Копорское шоссе, 72,
г. Сосновый Бор, Ленинградская область, 188540, Россия
[3]ИХС РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

Наличие достоверной информации о фазовых равновесиях является необходимым условием разработки материалов для АЭС нового поколения и проверки их совместимости. Данные о фазовых равновесиях позволяют проводить достоверный физико-химический прогноз процессов, протекающих при штатной работе реакторных установок, а также прогнозировать последствия тяжелых аварий на эксплуатируемых АЭС и ликвидировать возможные проектные уязвимости на строящихся. Такая информация, в частности, требуется для создания надежных систем безопасности, охватывающих процессы от разработки, изготовления, загрузки, эксплуатации и выгрузки топлива, а также его утилизации. Этими обстоятельствами обусловлена актуальность исследования.

К числу наиболее сложных физико-химических, технологических и инженерных проблем ядерной энергетики относится создание и обоснование материалов основного теплоэнергетического оборудования реакторов, прежде всего активной зоны. Так, керамическое ядерное топливо на основе диоксида урана является одним из основных видов топлива реакторов на тепловых нейтронах, таких как ВВЭР, РБМК, PWR, BWR. Несмотря на очевидные его преимущества (высокая температура плавления, высокая плотность, отсутствие взаимодействия с оболочками твэлов и конструкционными материалами при рабочих температурах), оно имеет ряд серьезных недостатков. В связи с чем, актуален поиск альтернативных вариантов типа и технологии топливных элементов, в которых эти недостатки были бы минимизированы, обеспечивался повышенный уровень безопасности, улучшение прочностных характеристик, повышение устойчивости к распуханию, способность к локализации газообразных продуктов деления. Альтернативой оксидному топливу выступает нитридное

топливо, преимуществами которого являются более высокая плотность по делящемуся материалу, высокая теплопроводность, лучшая совместимость со свинцовым теплоносителем, лучшая механическая и термическая стойкость.

Интерес к тяжелым жидкометаллическим теплоносителям обусловлен рядом их преимуществ по сравнению с легководным теплоносителем. Например, теплоноситель на основе свинцово-висмутовой эвтектики имеет при низкой температуре плавления высокую температуру кипения. Он менее агрессивен химически, чем натриевый теплоноситель, имеет относительно низкую радиационную активируемость. При использовании тяжелых металлических теплоносителей отсутствует необходимость в создании высокого давления в первом контуре реактора, что предоставляет широкие возможности выбора вариантов при проектировании и способствует улучшению безопасности ядерной энергетической установки.

В сценарии тяжелой аварии на АЭС наиболее критичным является поведение топливных композиций, в частности, взаимодействие с теплоносителем, а также взаимодействие теплоносителя с конструкционными материалами.

Формирующаяся система активной зоны является многокомпонентной, меняющейся по соотношению компонентов и фаз в зависимости от условий протекания тяжелой аварии и типа ядерного реактора. Экспериментальное построение фазовой диаграммы такой многокомпонентной системы является практически нерешаемой задачей. Однако в настоящее время интенсивно развиваются расчетные методы построения фазовых диаграмм, реализованные в форме различных программ (таких как THERMO-CALC, MTDATA, GEMINI2 и т.д.) и программно-ориентированных баз данных (например, IVTANTHERMO, NUCLEA, NIST/ACerS и др.), которые используются, в частности, для моделирования физико-химических процессов, происходящих при тяжелых авариях на АЭС. Вместе с тем, для параметризации и уточнения термодинамических моделей многокомпонентных систем требуется пополнение баз данных фазовых диаграмм и уточнение имеющихся данных о фазовых равновесиях. При этом базисными для решения указанных задач являются данные о фазовых равновесиях в бинарных, квазибинарных и тройных системах. Сведения о диаграммах состояния таких систем, несмотря на многочисленные интенсивные исследования в течение второй половины XX и в начале XXI века, до сих пор отрывочны, противоречивы и не позволяют проводить количественные расчеты поведения системы с той

степенью надежности результатов, которая необходима для анализа возможных сценариев развития тяжелой аварии на АЭС.

Настоящая работа посвящена заполнению пробелов и снятию противоречий в данных о фазовых равновесиях в системе, включающей компоненты перспективных реакторных установок с тяжелыми жидкометаллическими теплоносителями и новыми видами активной зоны с нитридным топливом и стальными топливными оболочками: U-Pb-Bi-Fe-Cr-Ni-N-O. На данном этапе выполнения работы проведен детальный обзор имеющихся данных по фазовым равновесиям в этой системе. Обоснован план экспериментальных исследований и очерчена область составов и условий, требующих дополнительной экспериментальной проверки. Для оптимизации экспериментальной работы проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий. Получены первые экспериментальные результаты, уточняющие имеющиеся данные о фазовых равновесиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-29-01493).

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕТОД ПРЕЦИЗИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ЛАНТАНОИДОВ И АКТИНОИДОВ НА ОСНОВЕ «ПОДСТРАИВАЕМОГО ПОД СОЕДИНЕНИЕ» ПОТЕНЦИАЛА ВНЕДРЕНИЯ

А.В. Титов, В.М. Шахова, Д.А. Мальцев, Ю.В. Ломачук, Н.С. Мосягин
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, мкр. Орлова роща, д.1, Гатчина, Ленинградская обл., 188300

Обсуждается комбинированный метод неэмпирического исследования материалов на основе «подстраиваемых под соединение» псевдопотенциалов (compound-tunable pseudopotentials, CTPPs) и потенциала внедрения (compound-tunable embedding potential, CTEP) [1-3], которые, в свою очередь, сформулированы на основе теории обобщенного релятивистского псевдопотенциала остова (ОРПП) [4-6]. Новый метод включает в себя: (1) расчет кристалла с периодическими граничными условиями, (2) построение на этой основе потенциала внедрения CTEP для заданного фрагмента кристалла, и (3) последующие расчеты фрагмента («встроенного кластера») с использованием CTEP, в том числе и с примесными атомами. В докладе представлены возможности этого подхода для исследования материалов как с точечными дефектами, содержащими переходные металлы (d-элементы), актиноиды и лантаноиды (f-элементы) [1-2], так и с периодически расположенными d, f-элементами [3]. Метод может быть использован в качестве инструмента для анализа экспериментальных данных, описывающих локальные характеристики таких материалов [7-9], включая химические сдвиги рентгеновских эмиссионных линий [10], а также для предсказания таких свойств материалов на уровне точности молекулярных расчетов. При этом предполагается применение не только теории функционала плотности, но и теории связанных кластеров [11-12] для расчета фрагментов кристалла «минимального» размера (центральный атом и его ближайшая координационная сфера). Представлены результаты расчетов в рамках данного подхода материалов ксенотим (YPO_4) [1] и ниобат кальция ($CaNb_2O_6$) [2] с примесными актиноидами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 20–13–00225) в Лаборатории квантовой химии НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ (http://qchem.pnpi.spb.ru).

1. Lomachuk Yu.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 17922-17931.
2. Maltsev D.A. et al. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 205105.
3. Shakhova V.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 19333-19345.
4. Titov A.V., Mosyagin N.S. // Int. J. Quant. Chem. 1999. V. 71. P. 359-401.
5. Mosyagin N.S. // Nonlin. Phenom. Compl. Syst. 2017. V. 20. P. 111-132.
6. Mosyagin N.S. et al. // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. P. 301-315.
7. Titov A.V. et al. // Phys. Rev. A. 2014. V. 90. P. 052522.
8. Skripnikov L.V. et al. // Phys. Rev. A. 2015. V. 91. P. 042504.
9. Oleynichenko A.V. et al. // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 695. P. 63-68
10. Lomachuk Yu. V. et al. // Phys. Rev. A. V. 88. P. 062511.
11. Oleynichenko A.V. et al. // Commun. Comp. Inf. Sci. 2020. V. 1331. P. 375-386.
12. EXP-T code: [http://qchem.pnpi.spb.ru/expt].

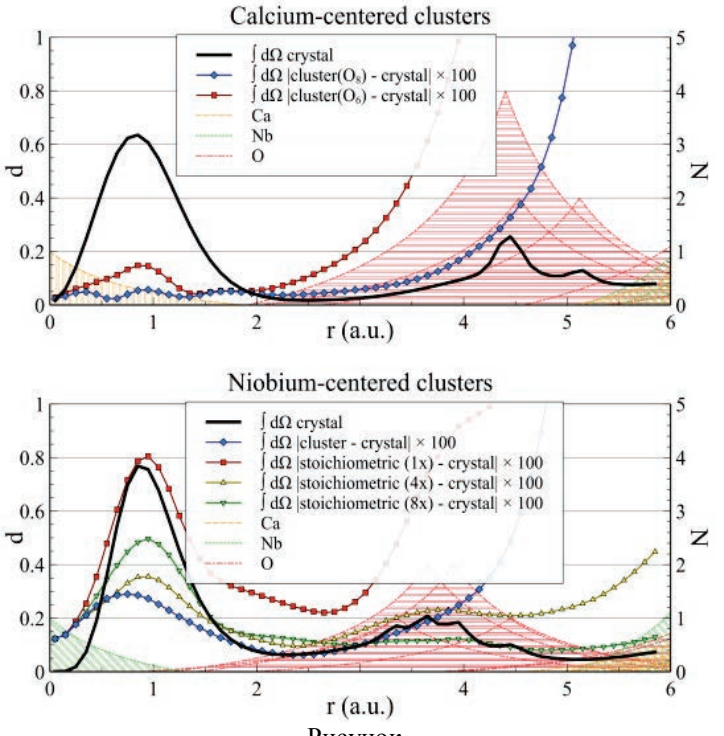


Рисунок.

ВЛИЯНИЕ ПОТЕНЦИАЛА ИОНИЗАЦИИ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА В СЛОИСТЫХ ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ДИФФУЗИОННУЮ ПОДВИЖНОСТЬ ИНТЕРКАЛАНТА

А.Н. Титов, Е.А. Суслов, А.Ю. Кузнецова, М.С. Постников, А.А. Титов
Институт физики металлов им. М. Н Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Слоистые дихалькогениды переходных металлов являются отличной модельной системой для изучения влияния кристаллической и электронной структуры на диффузионную подвижность атомов, в межслоевом пространстве, поскольку атомы решётки-хозяина не участвуют в диффузионных процессах. Диффузия межслоевых атомов протекает посредством перескока между окта- и тетраэдрически координированными халькогеном позициями межслоевого промежутка.

В работе [1] показано, что энергия активации диффузии может быть представлена как разница энтальпий ионов интеркаланта в основной позиции и над барьером. Установлено, что основными вкладами в энергию активации диффузии являются разность ковалентного взаимодействия иона с ближайшим окружением в окта- и тетра-позиции и разница упругих искажений решётки, вызываемая ионов в основной позиции и над барьером. В то же время оставалось неясным как найти собственно сами эти вклады? Систематическое исследование кристаллической и электронной структуры интеркалатных соединений дихалькогенидов переходных металлов позволило установить, что ковалентный вклад определяется потенциалом ионизации переходного металла решётки-хозяина. Упругий же вклад при помещении интеркалированного иона в тетра-позицию, практически равен нулю. Это позволяет отождествить упругий вклад с изменением параметров решётки при внедрении ионов в окта-позиции.

Предложенный подход позволил прогнозировать резкое снижение энергии активации диффузии в областях примерного равенства энтальпии ионов интеркаланта в окта- и тетра-позициях и обнаружить области химического состава материалов, в которых это равенство достигается. Обнаружены способы управления потенциалом ионизации переходного металла решётки-хозяина: за счёт интеркалации донорного металла и за счёт формирования твёрдых растворов замещения по

подрешётке халькогена и собственно переходного металла. Получены экспериментальные доказательства успешности этого подхода.

В то же время обнаружено, что полного выравнивания энтальпии ионов в окта- и тетра-позициях не достигается, вероятно, вследствие неустойчивости типа Яна-Теллера. Побочным следствием такой неустойчивости является формирование нецентросимметричных структур из-за заполнения интеркалантом одного из наборов тетра-позиций межслоевого пространства. В докладе будет обсуждены механизмы формирования таких структур и их интересные физические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-13-00361).

1. Титов А.Н. // ФТТ. 2006. Т. 51. № 4. С. 675.

ЯНУС-СЛОИ В ДИХАЛЬКОГЕНИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Н. Титов, А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, М.С. Постников
Институт физики металлов им. М. Н Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Слоистые дихалькогениды переходных металлов образуют обширное семейство материалов с широким спектром электрических свойств от широкозонных диэлектриков (HfS_2) до бесщелевых полупроводников ($TiSe_2$) и металлов n-типа с полузаполненной зоной проводимости. Учитывая изоструктурность этих материалов следовало бы ожидать возможности образования твёрдых растворов замещения как по подрешётке металла, так и по подрешётке халькогена. Действительно, такие растворы с неограниченной растворимостью во многих случаях образуются. В настоящем докладе рассмотрены растворы замещения по подрешётке халькогена.

В системе $Ti(S_{1-x}Se_x)_2$ происходит упорядочение халькогена с образованием Янус-слоёв (Я-слоёв) S-Ti-Se. Я-слои испытывают изгиб из-за различия размеров атомов S и Se. Изгиб ограничивает когерентный размер Я-слоя величиной ~10 нм. Изгиб слоя порождает повышение химического потенциала металла так, что формирование Я-слоёв играет роль эффективного донорного легирования.

Формирование Я-слоёв ограничивает возможность замещения по подрешётке халькогена. Обнаружена полная нерастворимость в системах TiS_2–$TiTe_2$ и $TiSe_2$–$TiTe_2$. Интеркалация Fe обеспечивает ограниченную растворимость в системе $Fe_xTi(Te_{1-z}Se_z)_2$, возрастающую с возрастанием x. Это указывает на то, что деформация решётки в виде сжатия вдоль нормали к базисной плоскости приводит к снижению изгиба Я-слоёв и, тем самым, снижает возрастание химического потенциала металла.

Систематический анализ концентрационной зависимости параметров решётки систем ZrS_2–$ZrSe_2$ показывает характерное положительное отклонение от закона Вегарда, указывающее на формирование и в этой системе Я-слоёв.

Псевдо-донорное легирование позволяет синтезировать твёрдые растворы замещения по подрешётке металла, с видимым нарушением общей электронейтральности материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-60031).

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДВОЙНОГО МАНГАНИТА $PrBaMn_2O_6$ В УСЛОВИЯХ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

С.Г. Титова[1], Е.В. Стерхов[1], С.В. Кичанов[2], В.А. Сидоров[3]
[1]*ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016*
[2]*ОИЯИ, ул. Жолио Кюри, 6, Дубна,141980*
[3]*ИФВД РАН, Калужское шоссе, 14, Троицк, 142190*

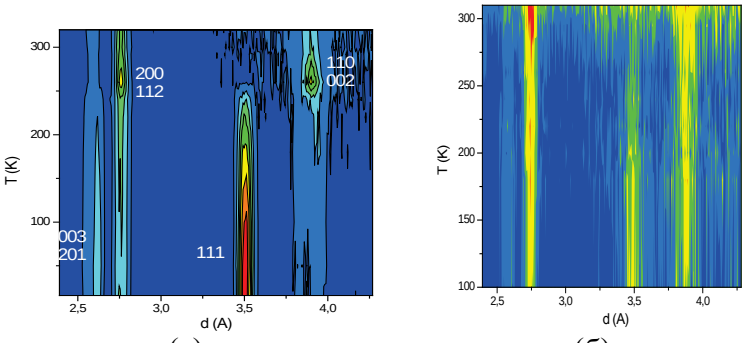
Двойные манганиты $RBaMn_2O_6$ (R – редкоземельные элементы) – слоистые материалы, формирующиеся при упорядочении кубических перовскитных элементарных ячеек $RMnO_3$ и $BaMnO_3$ в одном из направлений, результирующая структура имеет тетрагональную сингонию. В отличие от обычных неупорядоченных манганитов $(R,Ba)MnO_3$ двойные манганиты демонстрируют значительно более высокие температуры магнитных фазовых переходов, что делает их перспективными магниторезисторами, датчиками, магнитокалориками и т.д. [1]. Температуры магнитных и электрических фазовых переходов сильно зависят от типа R-элемента, то есть диаграмма состояний двойных манганитов контролируется некоторым размерным фактором. Внешнее давление изменяет размерный фактор. Нами впервые исследовано влияние давления на магнитное и электрическое состояние двойного манганита $PrBaMn_2O_6$.

Нейтронография в диапазоне температур 50 – 320 K и диапазоне давлений 0 – 5,2 ГПа выполнена на спектрометре DN-12 (реактор ИБР-2) с использованием ячейки высокого давления с сапфировыми наковальнями. Кристаллическая и магнитная структура уточнена методом Ритвельда с помощью программы FullProf. Экспериментальные дифракционные картины показаны на Рис.1.

Только без внешнего давления наблюдалось однофазное ферромагнитное состояние как усиление дифракционной линии (200) при отсутствии линии антиферромагнитного упорядочения (111). Внешнее давление приводит к антиферромагнитному состоянию уже при 320 K, что фиксируется как появление линии (111).

Без внешнего давления наблюдается структурный фазовый переход со скачкообразным изменением соотношения параметров элементарной ячейки вблизи ~250 K; при этом происходит переход металл-изолятор [2]. При 3,1 ГПа уже при комнатной температуре наблюдается большое расхождение параметров a и $c/2$, указывая на состояние изолятора.

Таким образом, по данным нейтронографии, внешнее давление 3.1 ГПа переводит материал в состояние антиферромагнитного изолятора.



(а) (б)

Рисунок 1. Нейтронограммы для $PrBaMn_2O_6$ при внешнем давлении 0 (а) и 3,1 ГПа (б).

Для того же образца измерены теплоемкость, магнитная восприимчивость и электропроводность в диапазоне давлений 0 – 5 ГПа. Результаты показывают наличие ферромагнитного проводящего состояния при высокой температуре для всех значений внешнего давления. Совокупность полученных данных объясняется наличием ферромагнитных проводящих кластеров в антиферромагнитном изоляторе при внешнем давлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-29-12013).

1. Nakajima T., Kageyama H., Yoshizawa H. et al. //J. Phys. Soc. Jpn. 2003. V. 72. P. 3237–3242.

2. Sterkhov E.V., Chtchelkatchev N.M., Mostovshchikova E.V. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 892. P. 162034.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАТИОНИТА ТОКЕМ-250 ДЛЯ СИСТЕМЫ TiO_2-SiO_2-P_2O_5/Zn

В.А. Ткачук, Е.С. Лютова, Л.П. Борило
Национальный исследовательский Томский государственный университет, просп. Ленина, 36, Томск, 634050

Использование объемных композиционных материалов, находит большой успех при лечении костных дефектов, отсутствии механической стабильности кости и других травмах. Фосфор и кальций, входящие в состав материала, способствуют образованию слоя гидроксиапатита, состав которого максимально приближен к составу гидроксиапатита костной ткани. Что увеличивает скорость и качество восстановления костной ткани. Добавление различных модифицирующих добавок, таких как титан, цинк и кремний поможет увеличить биосовместимые свойства материала [1]. В данной работе были получены композиционные материалы на основе катионита Токем-250 и исследованы их физико-химические свойства, а также способность образовывать на поверхности кальций-фосфатный слой.

Микрофотография композиционного материала

Композиционный материал получен на основе катионита Токем-250, каркас которого представлен TiO_2–SiO_2-P_2O_5 (с массовым содержанием оксидов 65-30-5 масс. % соответственно), а внутренняя часть заполнена ZnO (образец TiO_2-SiO_2-P_2O_5/ZnO). Выбор катионита основывался на результатах исследований физико-химических свойств и селективности сорбента к иону Zn^{2+}. Катионит Токем-250 является слабокислотным, имеет пористую гелевую структуру с акрил-дивинилбензольной матрицей с карбоксильной функциональной группой (натриевая форма). Рассчитанные значения полной обменной (10,25 ммоль-экв/г) и сорбционной емкости (7,55 ммоль-экв/г) катионита к иону Zn^{2+}, позволяют сказать, что 73,65% функциональных групп участвуют в процессах сорбции.

Для получения однородного материала требуется ступенчатая термообработка (сушка при 60 ° С) отжиг при 150°С, 250°С, 350°С, каждая по 30 мин и при 600°С – 6 ч, 800°С – 1 час.

Методом синхронного термического анализа были определены основные стадии и условия формирования композита. Так формирование композита происходит в три стадии. На первой стадии до 400°С происходит удаление физически и химически связанной воды, сгорание катионита, в этой области температур наблюдается эндотермический процесс с энергией активации, рассчитанной по методу Мецгера-Горовица, равной 25,3 кДж/моль. Вторая стадия, в интервале температур от 400 до 600°С, характерна для удаления органической матрицы катионита Токем-250 в результате чего структура катионита разрушается, также на этой стадии происходит разложение нитрата цинка, чему соответствует процесс с экзотермическим эффектом и более высокой энергией активации, равной 107,7 кДж/моль. После 600°С происходит кристаллизация продуктов без изменения массы.

Для подтверждения результатов термического анализа образцы исследовали методом ИК-спектроскопии. Для образцов высушенных при 60°С на ИК-спектре наблюдается полосы колебаний в области 3376-3458 $см^{-1}$ характерных для валентных колебаний О–Н, в области 2850-3921 $см^{-1}$ полосы характерные для валентных колебаний связей С–Н, полосы бензольного кольца в области 1542 $см^{-1}$. После отжига при температуре 800°С отсутствуют колебания характерные для органических соединений и воды. Остаются колебания в области 1395-1429 $см^{-1}$ и 681-886 $см^{-1}$ характерные для связей Ti–O(H)–Ti и δ(Si–O–Si), валентные колебания Ti–O и деформационные колебания Zn-O в области 700 $см^{-1}$ и 880 $см^{-1}$ соответственно.

По результатам рентгенофазового анализа в образцах (при температуре отжига 800°С) определяются кристаллические фазы ZnO и $ZnTiO_3$. По литературным данным обе фазы оказывают положительное влияние на формирование слоя гидроксиапатита на поверхности [2].

Для определения способности образца формировать кальций-фосфатный слой была использована методика Кокубо в SBF-растворе (Simulated Body Fluid), минеральных состав которого повторяет плазму крови человека [3]. Образец погружали в SBF-раствор при температуре 37°С на 14 суток с ежедневным обновлением раствора. Трилонометрическим титрованием, определяли количество осажденных ионов кальция и магния на поверхность образца. Осаждение ионов кальция и магния идет в две стадии. Первая стадия 0-8 сутки характеризуется высокой скоростью, коэффициент осаждения равен 1,76. Ионы кальция и магния оседают на поверхность, связываются с фосфором. присутствующим на поверхности, с образованием фосфатов. Кремний, входящий в состав внешнего слоя, частично замещает

фосфатные связи на силикатные, увеличивая количество осажденных ионов. После 9 суток в SBF-растворе скорость осаждения на поверхность материала уменьшается, происходит уплотнение уже образовавшегося слоя и его кристаллизация. Коэффициент накопления ионов на поверхности материала равен 1,22. На Рис. 1 представлен график изменения массового содержания элементов до и после погружения в SBF-раствор. Увеличение содержания фосфора, уменьшение количества цинка и появление кальция на поверхности подтверждает образование кальций-фосфатного слоя.

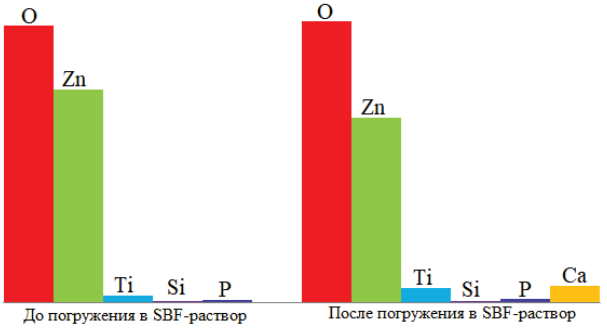


Рисунок 1. Концентрация ионов на поверхности образца до и после погружения в SBF-раствор

Таким образом, на основе катионита Токем-250 были получены слоистые композиционные материалы сферической формы. Были определены стадии формирования и исследованы физико-химические свойства полученного материала. Высокая способность образцов формировать кальций-фосфатный слой в искусственных условиях, делает их перспективными для дальнейших исследований.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

1. Kozik V.V., Borilo L.P., Lyutova E.S. et al. // ACS Omega. 2021. V. 6. P. 21104-21112.
2. Karunakaran C., Vinayagamoorthy P., Jayabharathi J. // Mater. Res. Express. 2014. V. 1. P. 045019.
3. Hench L.L. // J. Am. Ceram. Soc.. 1991. V. 74. P. 1487-1510.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВА $Y_{1-x}Sr_2Cu_2FeO_{7+\delta}$

К.С. Толстов[1,2], И.Б. Головачев[2], А.Ю. Сунцов[1], В.А. Черепанов[2]
[1]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620099*
[2]*УрФУ им. первого президента РФ Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 6200002*

Оксиды на основе купрата иттрия-бария $YBa_2Cu_3O_7$ привлекают внимание не только как высокотемпературные сверхпроводники, но также как электродные материалы для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Несмотря на высокую электропроводность $YBa_2Cu_3O_7$ не подходит для эксплуатации в условиях работы ТОТЭ из-за недостаточной устойчивости при повышенных температурах, однако замена бария на стронций, а также частичное замещение меди 3*d*-металлами, например, железом и/или кобальтом, позволяют получить более стабильные изоструктурные оксиды [2,3].

В данной работе исследованы купратоферриты $Y_{1-x}Sr_2Cu_2FeO_{7+\delta}$, с $x \leq 0.1$. Создание небольшого катионного дефицита в позиции иттрия позволяет повысить фазовую чистоту оксида. На рентгенограмме строго стехиометрического состава присутствуют рефлексы, соответствующие примесной фазе YCu_2O_4 с содержанием более 5 масс.%. Создание небольшого дефицита в позиции иттрия позволяет получить однофазный оксид $Y_{0.975}Sr_2Cu_2FeO_{7+\delta}$. Увеличение дефицита иттрия до x=0.05 и 0.1 приводит к образованию другой примесной фазы – оксида меди в количестве 0.5 и 1 масс.%, соответственно.

Параметры элементарной ячейки полученных сложных оксидов с учетом примесных фаз были уточнены полнопрофильным методом Ритвельда. Установлено, что купратоферриты кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. *P4/mmm*). Температурные зависимости кислородной нестехиометрии получены методом термогравиметрии в воздушной атмосфере. Показано, что начало заметного выделения кислорода, наблюдаемое при температуре 450°C, хорошо согласуется с изменением наклона на зависимости температурного расширения керамических образцов, полученной дилатометрическим методом. Были получены зависимости электропроводности и коэффициента Зеебека от температуры четырехконтактным методом и установлены корреляции с изменением содержания кислорода. Величина электропроводности оксидов превышает 40 См/см, что свидетельствует о перспективе дальнейших

испытаний однофазного материала в качестве катодного материала ТОТЭ.

1. Fletcher J.G., Irvine J.T.S., West A.R. et al. // Mater. Res. Bulletin. 1994. V. 29. P. 1175-1182.

2. Slater P.R., Greaves C. // Physica C. 1991. V. 180. P. 299-306.

3. Sansom J. E.H., Kendrick E., Rudge-Pickard H.A. et al. // J. Mater. Chem.. 2005. V.15. P. 2321 – 2327.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАК КАТОДОВ ЦИНК-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.Г. Толстопятова, В.В. Кондратьев, С.Н. Елисеева, А.И. Волков, М.А. Каменский, Ф.С. Волков, А.О. Ефремова
Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034

В последнее время наблюдается растущая тенденция к разработкам Zn-ионных водных аккумуляторов (AZIB), которые считаются перспективными благодаря высокой конкурентоспособности по стоимости, безвредности для окружающей среды, сравнительно низкому редокс-потенциалу (0.76 В отн. н.в.э.), высокой теоретической удельной емкости и стабильным характеристикам при высоких скоростях заряда-разряда. Среди разрабатываемых в настоящее время катодных материалов для AZIB хорошие перспективы имеют оксиды ванадия, поскольку различные степени окисления ванадия (V^{5+}, V^{4+}, V^{3+}) могут обеспечить многоэлектронный перенос во время редокс-реакции и высокую ёмкость.

Синтез оксидов ванадия и композитов оксидов ванадия с проводящим полимером проводили гидротермальным методом с применением микроволновой печи. Морфология и другие структурно-физические характеристики материалов были изучены с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и EDX-анализа, XPS спектроскопии.

Электрохимические свойства ряда электродных материалов на основе оксидов ванадия и композитных материалов с проводящим полимером поли-3,4-этилендиокситиофеном (PEDOT) исследовались в составе макетов цинк-ионных аккумуляторов (CR2032) в 3M $ZnSO_4$ с цинковым анодом. Использовали методы циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда. Показано, что среди синтезированных соединений наилучшие результаты по удельной емкости были получены для композитных электродов V_2O_5/PEDOT. Наблюдалось отсутствие длительных процессов активации, типичных для немодифицированного V_2O_5, увеличение начальной емкости и стабильности катодов на их основе при заряд-разрядном циклировании. Использование немодифицированных оксидов ванадия приводило к длительной активации, а затем в

процессах превалировало снижение удельной емкости электродов, что связано с постепенным растворением оксида ванадия.

Наличие полимерного покрытия заметно тормозит растворение катодного материала в водном электролите. Полученные значения удельных емкостей для V_2O_5/PEDOT составляли 380 мАч/г при токе 0.3 А/г, наблюдались улучшенные характеристики при высоких скоростях заряда-разряда (274 мАч/г и 102 мАч/г при 5 и 20 А/г, соответственно), и улучшение стабильности при длительном циклировании (падение емкости 7% за 200 циклов при 5 А/г). Таким образом, оптимизация материала катода и улучшение ёмкостных характеристик могут быть достигнуты с помощью создания композитных материалов на основе оксида ванадия и проводящего полимера (в частности, поли-3,4-этилендиокситиофена). В этом случае достигается не только улучшенная электронная проводимость, обеспечивающая более быстрый перенос электрона в материале в ходе редокс-процесса, но и увеличение межслоевого расстояния в оксиде ванадия за счет введения PEDOT между слоями.

Проведено сравнение растворимости ряда материалов на основе оксидов ванадия, в том числе прединтеркалированных ионами металлов (натрия и кобальта) оксидов NaVO и CoVO в растворах сульфата цинка, используемых в качестве электролита. С использованием контроля растворимости оксида ванадия методом УФ- видимой спектроскопии показано, что растворимость заметно падает в случае модифицированных полимером и прединтеркалированных оксидов ванадия.

Проведено тестирование катодов на основе оксида ванадия V_2O_5 в составе макетов аккумуляторов с электролитом, содержащим насыщенный раствор оксида ванадия и сульфат цинка. Показано улучшение функциональных свойств катода в модифицированном электролите по сравнению с обычным электролитом (3M $ZnSO_4$).

Авторы выражают благодарность РЦ «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности» и «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ за проведение исследований методами SEM, EDX, XPS и XRD.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-53-53012).

ФАЗОВЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $GdO_{1.5}$ – SrO – $FeO_{1.5}$ И НОВАЯ ПЕРОВСКИТОПОДОБНАЯ ФАЗА $GdSr_2FeO_5$

Е.А. Тугова[1,2]
[1]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, С.-Петербург, 194071*
[2]*ИХС РАН, наб. Макарова, 2, С.-Петербург, 199034*

Отсутствие систематизации данных о сосуществовании и устойчивости соединений, формирующихся, особенно, в области, обогащенной SrO, тройной системы $GdO_{1.5}$ – SrO – $FeO_{1.5}$ при температурах выше 1100°C, определяет интерес к более подробному исследованию данной системы. Настоящая работа направлена на изучение возможных фазовых соотношений в субсолидусной области системы $GdO_{1.5}$ – SrO – $FeO_{1.5}$ в интервале температур 1200 – 1400°C на воздухе. Исследования данной работы ориентировались на изучение устойчивости фаз, формирующихся в псевдобинарном разрезе (1-x) $GdFeO_3$ – x SrO ($x > 0.33$).

Результаты сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом фаз образцов системы 65.6 $GdFeO_3$ – 34.4 SrO свидетельствовали о формировании фазы $GdSr_2FeO_5$, наряду с образованием оксидов $SrFeO_{3-\delta}$, $Sr_3Fe_2O_6$, $GdSrFeO_4$. Отметим отсутствие в работах, посвященных исследованию фазовых равновесий в рассматриваемой трехкомпонентной системе, данных об образовании $GdSr_2FeO_5$. Упоминание об оксиде $GdSr_2FeO_5$ было сделано в работах [1,2], в которых приведены параметры элементарных ячеек ряда сложных ферритов $Ln$$Sr_2FeO_5$ (Ln = РЗЭ). Немногочисленные сведения [1,2] о ферритах общей формулы $Ln$$Sr_2FeO_5$ позволяют относить рассматриваемые фазы к классу перовскитоподобных оксидов.

Для подтверждения формирования оксида $GdSr_2FeO_5$, условия и механизм образования которого малоизвестны, было проведено комплексное исследование процессов его формирования в условиях твердофазного синтеза, включающее, в том числе, построение теоретической рентгеновской дифрактограммы, опираясь на данные параметров элементарной ячейки, сведения о типе и координатах атомов x/a, $y/в$, z/c $GdSr_2FeO_5$, взятых из работ [1,2]. Полученная теоретическая рентгеновская дифрактограмма по набору межплоскостных расстояний, углов, индексов отражений подобна рентгеновской дифрактограмме изоструктурного оксида $EuSr_2FeO_5$ (база данных ICCD, № 27-840), кристаллизующегося в структурном типе Cs_3CoCl_5.

Сравнение теоретической рентгеновской дифрактограммы $GdSr_2FeO_5$ (Рис. 1, рентгеновская дифрактограмма № 4) и экспериментальных результатов рентгенофазового анализа образцов, полученных термообработкой смеси, соответствующей соотношению компонентов $GdFeO_3$: SrO = 60:40, в интервале температур 1200 – 1400°C, позволило отметить полное соответствие рефлексов, относимых к набору характеристических линий для фаз $GdSr_2FeO_5$ и $GdSrFeO_4$. Формирование $GdSr_2FeO_5$ фиксировалось при термической обработке смеси исходных оксидов гадолиния, железа (III), стронция при 1200°C в течение 5 ч. Результаты рентгенофазового анализа смеси после термообработки на воздухе при 1200 - 1400°C, соответствующей соотношению компонентов $GdFeO_3$: SrO = 47:53, свидетельствовали о наличии фаз SrO и $GdSr_2FeO_5$ (рис. 1, рентгеновские дифрактограммы № 1-3).

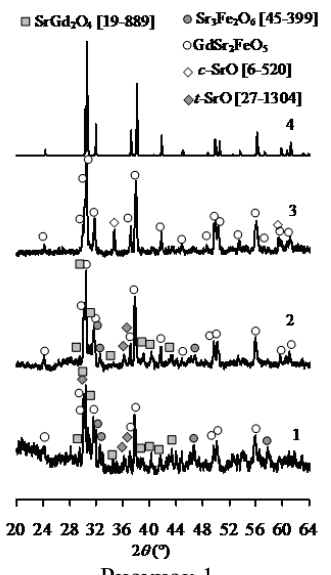
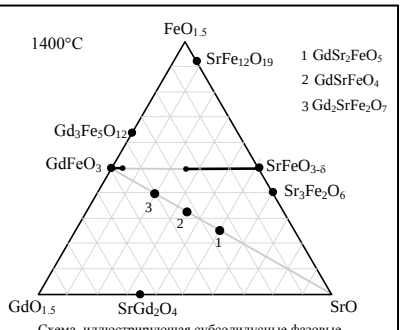


Рисунок 1.

По данным рентгеновской дифракции при термической обработке указанного состава при 1200 - 1300°C, наряду с указанными выше фазами, фиксировались оксиды $Sr_3Fe_2O_6$ и $SrGd_2O_4$, кристаллизующиеся в структурных типах $Sr_3Ti_2O_7$ и $CaFe_2O_4$ с близким строением [3,4]. Основываясь на данных рентгеновской дифракции, можно предположить формирование $GdSr_2FeO_5$, идущее за счет взаимодействия фаз $Sr_3Fe_2O_6$ и $SrGd_2O_4$ по уравнению реакции ½ $Sr_3Fe_2O_6$ + ½ $SrGd_2O_4$ = $GdSr_2FeO_5$. Отметим также фиксируемый переход SrO из тетрагональной модификации в кубическую при повышении температуры до 1400°C.

На Рис. 2 в виде изобарно-изотермического сечения фазовой диаграммы $GdO_{1.5}$ – SrO – $FeO_{1.5}$ на воздухе при 1400°C обобщены полученные ранее результаты исследования фазовых соотношений в субсолидусной области системы $GdO_{1.5}$ – SrO – $FeO_{1.5}$ [5-7] и данные



Схема, иллюстрирующая субсолидусные фазовые соотношения в системе $GdO_{1.5}$ – SrO – $FeO_{1.5}$ на воздухе при 1400°C.

Рисунок 2.

настоящей работы. В системе $GdO_{1.5}$ – SrO – $FeO_{1.5}$ установлено образование трех тройных сложных оксидов с перовскитоподобной структурой: $GdSr_2FeO_5$, $GdSrFeO_4$, $Gd_2SrFe_2O_7$, а также ограниченного ряда твердых растворов в псевдобинарном разрезе $GdFeO_3$-$SrFeO_{3-\delta}$. Впервые в условиях твердофазного синтеза при термической обработке смеси исходных оксидов гадолиния, железа (III), карбоната стронция при 1200°C в течение 5 ч получено соединение $GdSr_2FeO_5$, кристаллизующееся в структурном типе Cs_3CoCl_5 (пр. гр. I4/mcm). Определен механизм его формирования: лимитирующей стадией является реакция взаимодействия двух оксидов Gd_2SrO_4 и $Sr_3Fe_2O_6$, кристаллизующихся в близких структурных типах. Показано, что феррит $GdSr_2FeO_5$ устойчив в интервале исследуемых температур 1200-1400°C на воздухе.

Автор выражает благодарность за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем чл.-корр. РАН В.В. Гусарову.

1. Drofenik M., Zupan J., Kolar D. et al. // Z. Naturforsch. B. 1974. V. 29. P. 318–319.
2. Drofenik M., Golič L., Kolar D. // J. Cryst. Growth. 1979. V. 47. P. 739–742.
3. Ruddlesden S.N., Popper P. // Acta Cryst. 1957. V. 10. P. 538–539.
4. Киселева Н.Н., Столяренко А.В., Рязанов В.В. и др. // ЖНХ. 2017. Т. 62. № 8. С. 1068–1077.
5. Tugova E.A., Krasilin A.A., Panchuk V. V. et al. // Ceram. Intern. 2020. V. 46. P. 24526–24533.
6. Тугова Е.А. // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 11. С. 1792–1798.
7. Тугова Е.А. // Физика и химия стекла. 2022. в печати.

БЛИЖНЯЯ ИК ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА TiO_2 С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АНАТАЗ/БРУКИТНОЙ МАТРИЦЕЙ

Е.С. Ульянова[1], Е.В. Шалаева[1], Ю.С. Поносов[2], О.А. Липина[1], А.А. Марков[1]
[1]*ИХТТ УрО РАН, Первомайская 91, Екатеринбург, 620990*
[2]*ИФМ УрО РАН, С. Ковалевской 18, Екатеринбург, 620108*

До недавнего времени основное внимание исследователей уделялось созданию фотоактивных материалов на основе анатазных и рутильных полиморфов TiO_2 и их комбинации [1]. Лишь в последние годы ведутся исследования полиморфной модификации TiO_2 – брукита и его комбинации с анатазом [2-3]. Преимущество брукита заключается в наличии структурных дефектов/электронных ловушек с большей глубиной энергии, чем у анатаза, и меньшей, чем у рутила, что способствует более эффективному процессу разделения фотогененрированных пар электрон-дырка и обеспечивает увеличение времени жизни носителей заряда [2-3]. Смешанные нанокристаллические матицы анатаз/брукит также обладают хорошими фотокаталитическими характеристиками в некоторых окислительно-восстановительных реакциях (ОВР) [4]. В связи с этим для дальнейшего уточнения механизмов разделения носителей необходимо иметь информацию о дефектах, присутствующих в бруките в таких смешанных матрицах и играющих роль электронных ловушек. Также считается важным определить диапазон энергий, в пределах которых возбуждаются эти дефекты.

Фотолюминесценция (ФЛ) является одним из основных методов, который характеризует энергию излучательной рекомбинации фотогенерированных носителей. На данный момент проведено множество исследований ФЛ нанокристаллического анатаза и предложены механизмы ФЛ, связанные с дефектами анатаза [5]. Исследования ФЛ брукита немногочисленны. Окончательного вывода о типе собственных дефектов, ответственных за ФЛ в ближней инфракрасной области (БИК) в бруките TiO_2, пока не сделано. В данной работе изучены свойства ФЛ в ближней видимой и БИК областях для агрегированных золь-гель порошков TiO_2 с нанокристаллической анатаз/брукитной структурой: зависимость этой ФЛ от (1) отжигов в кислороде, от (2) содержания и совершенства брукитной фазы, от (3) энергии возбуждения (E_{ex}).

Структурные и фотолюминесцентные свойства анатаз/брукитных порошков были исследованы методами рентгеновской дифракции (РФА), микроскопии высокого разрешения (HRTEM), сканирующей микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР, л=405, 532 нм).

Образцы с анатаз/брукитной нанокристаллической структурой, богатые брукитом (≈33%), демонстрируют характерную ФЛ в видимой области, которая может быть описана тремя интенсивными подполосами с центрами на 591 нм (2.1 эВ), 638 нм (1.95 эВ), 693 нм (1.8 эВ). Наблюдение видимой ФЛ при энергии возбуждения меньшей, чем ширина запрещенной зоны 2.33 эВ, означает присутствие в фазе анатаза большого количества поверхностных дефектов (кислородные вакансии, Ti^{3+} дефекты и гидроксильные группы), действующих как глубокие электронные ловушки и центры излучательной рекомбинации [6]. В БИК области наблюдается одна широкая полоса с центром на 870 нм (1.42 эВ). Данная БИК ФЛ отнесена к брукитной фазе и может быть связана с глубокими ловушками на решеточных дефектах брукита. Для выяснения свойств наблюдаемой БИК ФЛ и дефектных состояний, ответственных за данную ФЛ, образцы были подвержены отжигу в кислороде и на воздухе [3,5]. Исследована зависимость БИК ФЛ от энергии возбуждения.

Отжиг в атмосфере кислорода и воздуха до 400 – 550єС сохраняет анатаз/брукитную структуру, однако отжиг при 550єС приводит к падению брукита в два раза. Область ОКР для отожженных образцов составляет 15 – 17 нм для обеих фаз. Анализ спектров РФА и КР установил, что повышение температуры отжига ведет к росту степени кристалличности как анатаза, так и брукита. Наблюдаемое поведение видимой ФЛ в отожженных образцах при различных атмосферах подтверждает, что данная ФЛ связана, главным образом, с рекомбинацией на дефектных состояниях. Влияние размерного фактора на ФЛ не обнаружено.

ФЛ в БИК области демонстрирует поведение, характерное для ФЛ в бруките. С увеличением содержания брукита (до 33%) и при отжигах в кислороде, когда падает концентрация кислородных вакансий и улучшается структурное совершенство брукита наблюдается рост интенсивности БИК ФЛ полосы (Рис. 1a, вставка). Принадлежность БИК ФЛ к брукиту подтверждается сравнительным исследованием ФЛ для образцов золь-гель TiO_2, содержащих не более 3% брукита (Рис. 1b). Отжиг в кислороде, обедненных брукитом образцов, приводит к подавлению видимой ФЛ, также, как и в образцах богатых брукитом,

однако интенсивность БИК ФЛ много ниже. Результаты свидетельствуют, что в порошках с анатаз/брукитной матрицей брукитная компонента содержит глубокие ловушки, которые считаются ответственными за ФЛ в бруките в БИК-области и благоприятны для фотокаталитических ОВР.

Наблюдаемая БИК эмиссия при возбуждении л=405 нм (E_{ex}≈E_b) и л=532 нм (E_{ex}<E_b) не показывает какого-либо заметного смещения максимума люминесцентной полосы, что говорит об излучательной рекомбинации на одних и тех же глубоких дефектных уровнях брукита. Механизм БИК-ФЛ для золь-гель брукита при $E_{ex} < E_b$ предполагается подобным механизму «красной» ФЛ для дефектного анатаза при возбуждениях $E_{ex} < E_b$ [5].

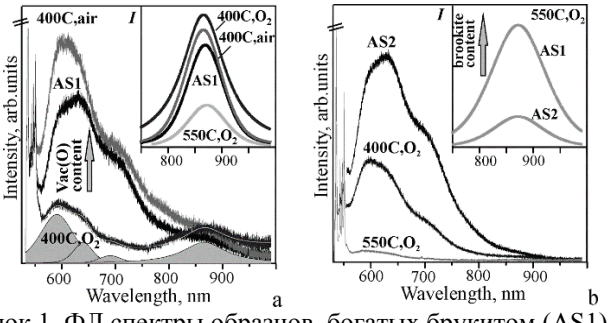


Рисунок 1. ФЛ спектры образцов, богатых брукитом (AS1) (a) и образцов, обедненных брукитом (AS2), отожженных при 120 єС, 400єС и 550єС в атмосфере воздуха и кислорода. На вставке: сравнение интенсивностей БИК ФЛ полосы в зависимости от температуры отжига (a) и содержания брукита (b). Длина волны возбуждения равна 532 нм.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИХТТ УрО РАН (тема АААА-А19-119031890025-9).

1. Katal R., Masudy-Panah S. et al. // J. Chem. Engin. 2020. V. 384. P. 123384.
2. Vequizo J.J.M., Matsunaga H. et al. // ACS Catalysis. 2017. V. 7. P. 2644-2651.
3. Vequizo J.M., Kamimura S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 3241-3248.
4. Kozhevnikova N.S., Ulyanova E.S., Shalaeva E.V. et al. // Kinetics and Catalysis. 2019. V. 60. P. 325-336.
5. Pallotti D.K., Passoni L. et al. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 9011-9021.
6. Mascaretti L., Russo V. et al. //J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 11292-11303.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА Co_xTiS_2

Н.В. Урусова[1], А.И. Меренцов[2,3], А.С. Волегов[3], О.Г. Резницких[1], О.В. Бушкова[1]

[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990
[2]ИФМ УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620990
[3]УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург 620002

Дихалькогениды титана TiX_2 (X = S, Se, Te) интересны тем, что обладают слоистой кристаллической структурой, между слоями которой можно внедрять (интеркалировать) атомы различных элементов [1]. Исследования показывают, что физические свойства материалов, полученных путём интеркалирования, значительно отличаются от свойств исходных соединений TX_2 [2]. При этом, наибольшее количество исследований, посвящённых изучению структурных, магнитных и электрических свойств дихальгогенидов титана, направлены на изучение материалов, интеркалированных Cr или Fe [2-4], а в стороне остаются такие металлы как Mn, Ni, Co [5]. В данной работе мы исследовали влияние интеркалации кобальта на кристаллическую структуру и магнитные свойства TiS_2.

Синтез системы Co_xTiS_2 (x = 0.25,0.5,0.75) был проведён методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах. Рентгенографические измерения были выполнены на дифрактометре высокого разрешения (Shimadzu XRD-7000) при комнатной температуре. Расчёт рентгенограмм был выполнен методом Ритвельда в пакете программ «Fullprof» [6]. Морфология образцов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа. Магнитные свойства были изучены с использованием магнитометра MPMS XL-7 в температурном интервале (2-300) K во внешнем магнитном поле 100 Э.

По данным рентгеновской дифракции все наблюдаемые рефлексы соответствуют основной фазе Co_xTiS_2 (x = 0.25,0.5,0.75), следовательно, синтезированные образцы являются однофазными. На Рис. 1 показана рентгенограмма соединения $Co_{0.50}TiS_2$.

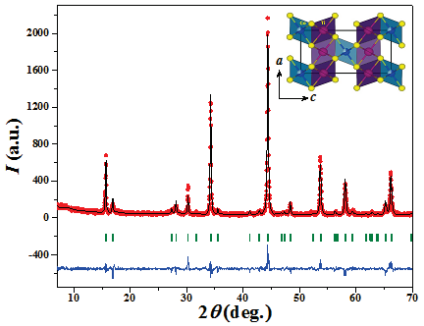


Рисунок 1. Экспериментальная (точки), расчётная (линия) рентгенограммы $Co_{0.50}TiS_2$. Штрихи – угловые положения Брэгговских рефлексов. Внизу – разность между расчётом и экспериментом. Во вставке представлена кристаллическая структура $Co_{0.50}TiS_2$.

По данным рентгеновской дифракции, кристаллическая структура соединения $Co_{0.25}TiS_2$ описывается в пространственной группе *P*-3*m*1, в которой атомы кобальта разупорядочены по октаэдрическим позициям в межслоевом пространстве. Кристаллическая структура соединения $Co_{0.5}TiS_2$ описывается в пространственной группе *I*2/*m*. Это означает, что атомы кобальта упорядочиваются в октаэдрических позициях, формируя атомные цепочки. В соединении $Co_{0.75}TiS_2$ кобальт занимает как окта-, так и тетраэдрические позиции, при этом кристаллическая структура описывается в пространственной группе *P*-3*m*1.

Согласно магнитным измерениям, материалы $Co_{0.25}TiS_2$ и $Co_{0.5}TiS_2$ являются парамагнетиками. Температурная зависимость магнитной восприимчивости соединения $Co_{0.75}TiS_2$ указывает на наличие магнитного фазового перехода из упорядоченного в неупорядоченное состояние выше 300 K (вероятно ферромагнитное).

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-72-00094).

1. Wilson J.A., Yoffe A.D. // Adv. Phys. 1969. V. 18. P. 193-335.
2. Inoue M., Hughes H.P., Yoffe A.D. // Adv. Phys. 1989. V. 38. P. 565-604.
3. Shkvarin A.S., Yarmoshenko Y.M. et al. // Inorg. Chem. 2018. V. 57. P. 5544-5553.
4. Inoue M., Negishi H. // J. Phys. Soc. Japan. 1985. V. 54. P. 380-388.
5. Guelou G., Vaqueiro P. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 1871-1880.
6. Rodriguez-Corvajal J. // Phys. B. 1993. V. 192. P. 55-69.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ГРАФИТАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГРАФИТА

А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев
ФГБОУ ВО ЧелГУ, ул.Бр.Кашириных, 129, Челябинск, 454001

Особенности графитации углеродных материалов, а также разрушения структуры графита в процессе нейтронного облучения или механического диспергирования, исследованы в многочисленных работах. В ряде работ показано, что по мере повышения температуры высокотемпературной обработки углеродного материала, а также механического диспергирования или нейтронного облучения графита, на зависимостях изменения межплоскостного расстояния d_{002}от условий обработки наблюдаются плато при значениях, равных ~3,36, ~3,37, ~3,40, ~3,425, ~3,44 и 3,55/3,68 Å. Обозначим эти метастабильные состояния K_1, K_2, … K_6. Авторы [1,2] полагают, что ступенчатое изменение d_{002} может быть обусловлено последовательным формированием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межслоевого расстояния.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучены закономерности изменения тонкой структуры углеродного материала при графитации, а также в процессе аморфизации природного графита (Тайгинское месторождение) при длительном диспергировании в планетарной мельнице в атмосферах воздуха и Ar+10% CH_4. Показано, что профили максимумов 002 образцов углеродного материала, прошедших термообработку при 1200–2600°С, а также после диспергирования графита асимметричные, что может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз.

С целью установления тонкой структуры углеродного материала на различных этапах диспергирования выполнили разделение асимметричных максимумов на минимальное количество компонент с использованием программы, которая позволяет выделить перекрывающиеся максимумы, имеющие разные положения центров тяжести, интенсивность и ширину. Количество таких компонент разложения, описываемых функцией Войта, для каждого углеродного материала оказалось равным двум или трем (определяли совпадением суммарного максимума компонент с профилем экспериментально полученного максимума, коэффициент детерминации R^2 находится в пределах 0,993÷0,998). Межплоскостное расстояние d_{002} и средние

размеры L_{002} выделенных компонент вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине максимумов.

Таблица 1. Компонентный состав и параметры структуры углеродного материала, вычисленные по результатам анализа профиля дифракционного максимума 002.

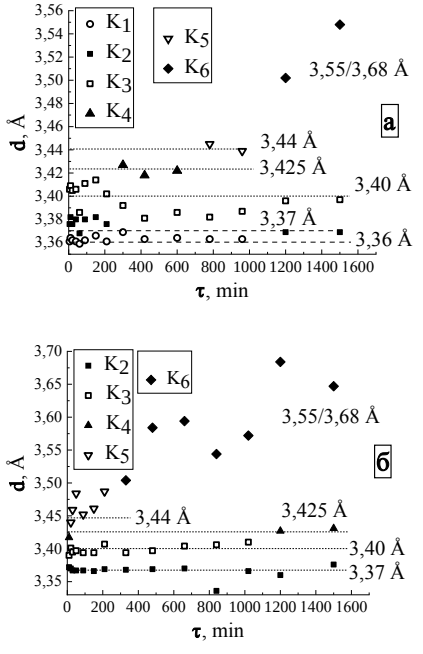
Темпе-ратура,°С	Компо-ненты	d_{002}, Å	L_{002}, нм
1200	K_5	3,442	4
	K_6	3,586	2
1400	K_5	3,433	6
	K_6	3,571	4
1600	K_1	3,360	25
	K_5	3,431	8
1800	K_1	3,360	30
	K_4	3,426	17
	K_5	3,443	10
2000	K_1	3,360	29
	K_4	3,427	20
	K_5	3,440	18
2200	K_2	3,378	24
	K_3	3,395	21
2400	K_2	3,371	26
	K_3	3,389	20
2600	K_2	3,370	29
	K_3	3,387	20

В исследованных образцах высокосернистого углеродного материала (содержание S ~1,3 масс. %), прошедшего термообработку в интервале от 1200 до 2600°С выявляются метастабильные состояния, отличающиеся размерами областей когерентного рассеяния и значением d_{002} (Табл. 1). Вычисленные значения d_{002} находятся в достаточно хорошем соответствии с приведенными в литературе данными. Зависимость компонентного состава от температуры термообработки позволяет предположить, что процесс графитации углеродного материала, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. Наблюдаемое совместное существование фазы графит (компонента K_1) и ультрадисперсной углеродной матрицы в материале, прошедшем термообработку при 1600–1800°С, по-видимому, обусловлено локальным стимулированием графитации в процессе активной десульфуризации высокосернистого кокса.

Профили асимметричных дифракционных максимумов 002 графита, подвергнутого диспергированию в течение от 15 до 90 минут и от 105 до 2700 минут были разложены на две и на три компоненты соответственно. Диспергируемый в планетарной мельнице углеродный материал гетерогенен. Состав метастабильных углеродных состояний

определяется продолжительностью механического диспергирования в планетарной мельнице (Рис.1).

Рисунок 1. Изменение компонентного состава природного графита в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха (а) и Ar+10% CH_4 (б).



Увеличение продолжительности обработки графита в планетарной мельнице обуславливает формирование в углеродном материале компонент, межплоскостное расстояние d_{002} которых приближается к таковому турбостратного углерода. Наблюдаемая зависимость компонентного состава от продолжительности диспергирования позволяет предположить, что процесс перехода графита в неупорядоченный углеродный материал, по-видимому, также развивается через ряд метастабильных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-УРАЛ №20-43-740013.

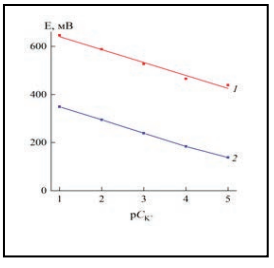
1. Lachter J., Bragg R.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. P. 8903-8905.
2. Aladekomo J.B., Bragg R.H. // Carbon. 1990. V. 28. P. 897- 906.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МОЛИБДЕНА

З.А. Фаттахова, Г.С. Захарова
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Композиты на основе оксидов молибдена и углерода представляют интерес для материаловедения благодаря уникальным электрохимическим, сенсорным и каталитическим свойствам. Получение, разработка и применение композиционных материалов невозможны без понимания взаимосвязей между условиями синтеза, химическим составом, структурой и физико-химическими свойствами.

В настоящей работе впервые гидротермальной обработкой реакционной смеси пероксомолибденовой кислоты и углеродсодержащей компоненты (винная кислота, глюкоза) с последующим отжигом в инертной атмосфере синтезированы композиты состава MoO_2/C и MoO_3/C. Определен фазовый состав, кристаллическая структура, морфология, термическая стабильность, текстурные характеристики синтезированных соединений. Установлено, что ключевым параметром, определяющим состав, структуру, текстурные и термические свойства композитов, является молярное соотношение исходных компонентов реакционной массы. Предложен механизм формирования композитов MoO_2/C и MoO_3/C в гидротермальных условиях. Изучена возможность использования композитов MoO_2/C, MoO_3/C в качестве активного материала твердофазных ионоселективных электродов для определения концентрации ионов калия в растворе в сравнении с оксидами MoO_2 и MoO_3. Исследование K^+-функции (Рис.) позволило установить, что наилучшими характеристиками обладает электрод на основе композита диоксида молибдена MoO_2/C, реагирующий на изменение концентрации ионов калия в интервале $1 \leq pC_{K+} \leq 5$ при кислотности рабочих растворов $5 \leq pH \leq 6$ с угловым коэффициентом равным ~ 57 мВ/pC_K^+. Показано, что стабильность электродноактивного материала обеспечивается наличием углерода в его составе.



Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН АААА-А19-119031890025-9.

ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.П. Федин
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

В наиболее развитых экономиках мира до 15% общей потребляемой энергии тратится на процессы разделения и очистки химических веществ. Разработка передовых материалов для высокоэффективных и высокоселективных технологий разделения сложных смесей позволит заменить традиционные процессы дистилляции и существенно уменьшить энергетические затраты в том числе и для продуктов крупнотоннажного производства при переработке природного газа и нефти. Новыми перспективными материалами для разделения углеводородов в мировой литературе рассматриваются микро- и мезопористые металл-органические координационные полимеры [1,2].

В докладе будут рассмотрены наши работы [3-8] по получению новых семейств металл-органических каркасов (metal-organic frameworks, MOF) NIIC-10, NIIC-20 и NIIC-30, по определению их кристаллической структуры и изучению сорбции ряда газов, а также по селективному разделению C_2 и C_3 углеводородов, бензола и циклогексана, а также изомерных ксилолов. Критически рассмотрены достигнутые успехи фундаментальных исследований и нерешенные задачи, относящиеся к использованию MOF в промышленных процессах разделения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-20087).

1. Агафонов М.А. и др. // ЖСХ. 2022. Т. 63. №5. С. 535-718.
2. Kovalenko K.A. et. al. // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. P. 5026.
3. Lysova A.A. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2019. V. 141. P. 17260–17269.
4. Lysova A.A. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. P. 20561-20567.
5. Sapianik A.A. et al. // Chem. Commun. 2020. V. 56. P. 8241-8244.
6. Barsukova M.O. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. P. 2996-3005.
7. Sapianik A.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2021. V. 13. P. 14768-14777.
8. Lysova A.A. et al. // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. V. 328, P. 111477.

ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА ГЦК-ТВЕРДОГО РАСТВОРА В КОБАЛЬТ-НИОБИЕВЫХ И КОБАЛЬТ-ТАНТАЛОВЫХ СПЛАВАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕНИЕМ

И.И. Федораев, Э.Ю. Керимов, Е.М. Слюсаренко
Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва, 119991

Разработка новых жаропрочных и жаростойких сплавов на основе кобальта является актуальной задачей для авиакосмической промышленности по причине существующей необходимости расширения диапазона рабочих температур материалов за пределы температурных возможностей никелевых суперсплавов. Легирование кобальта, как и никеля, ниобием и танталом улучшает прочностные характеристики сплава. Особый интерес представляет легирование кобальтовых сплавов рением, который за счет крайне низкой скорости диффузии препятствует росту дисперсных наночастиц упрочняющих фаз, не позволяя им достигнуть таких размеров, при которых они перестают вносить ощутимый вклад в повышение прочности сплава [1]. В отличие от никеля, в ГЦК-кобальте (γ_{Co}) растворимость рения значительно выше, а с ГПУ-модификацией кобальта рений образует непрерывный ряд твердых растворов ($\varepsilon_{Co.Re}$) [2].

Целью данной работы являлось исследование процессов упрочнения сплавов на основе кобальта дисперсными частицами фаз Co_2Nb, Co_2Ta, Co_3Nb и Co_3Ta, а также влияние рения на характер данных процессов.

Для изучения процесса твердения кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением, были выплавлены образцы, относящиеся к области γ_{Co}-твердого раствора при 1375 К и к двухфазным областям (γ_{Co} + Co_2Nb), (γ_{Co} + Co_2Ta), (γ_{Co} + Co_3Nb) и (γ_{Co} + Co_3Ta) при 1200 К [3, 4]. Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Сплавы, помещенные в вакуумированные двойные кварцевые ампулы, подвергали гомогенизирующему отжигу при 1375 К в течение 48 часов, затем – старению при 1200 К в течение 24 часов и отпуску при 1033 К в течение 24 часов. После отжига при 1375 К сплавы закаливали, помещая ампулу в воду. После старения при 1200 К и последующего отпуска при 1033 К сплавы охлаждали на воздухе.

Образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «LEO EVO 50 XVP», снабженным энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 350 (Oxford instruments)» и детектором обратно отраженных электронов (*QBSD*); рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 с использованием CuK_α-излучения; дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на установке «Jupiter STA 449 F1» (Netzsch GmbH); просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2100F, снабженном анализатором спектров энергетических электронных потерь и корректором сферических аберраций, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Измерение твердости сплавов по Виккерсу проводили на приборе «Buehler micromet 5103» при нагрузке 0,9807 Н (времени выдержки 10 с). Результаты измерений твердости образцов (10 точек на образец) обрабатывались с использованием *t*-критерия Стьюдента, *P*=0,95.

Твердость по Виккерсу сплавов, состав которых находится на границе γ_{Co}-твердого раствора при 1375 К, возрастает уже при закаливании образцов после проведения гомогенизирующего отжига. Предполагается, что данный эффект связан с образованием зон Гинье-Престона, представляющих собой скопления атомов легирующего компонента, и имеющих ту же кристаллическую структуру, что и матричный твердый раствор [5]. На электронограммах с осью {111} монокристаллов, полученные из исследуемых сплавов, присутствуют раздваивающиеся рефлексы типа {022}, что согласуется с данными работы [6], в которой было подтверждено существование зон Гинье-Престона в сплавах на основе никеля, легированных молибденом.

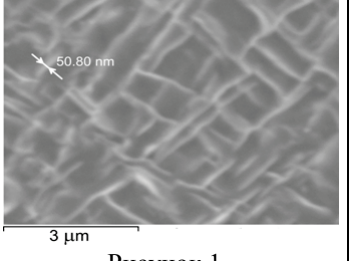


Рисунок 1.

В ходе последующего старения твердость кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, содержащих рений, увеличивалась за счет того, что при распаде γ_{Co}-твердого раствора происходило образование дисперсных наноразмерных частиц (Рис. 1), которые по данным РФА представляют собой фазы Co_3Nb и Co_3Ta (структурный тип Mg_3Cd, a = 0,505(1) нм, c = 0,408(1) нм).

Дальнейший отпуск также приводит к возрастанию показателей твердости данных сплавов по причине продолжающегося выделения наночастиц Co_3Nb и Co_3Ta из пересыщенного γ_{Co}-твердого раствора.

Образование в сплавах на основе γ_{Co}-твердого раствора, легированных ниобием/танталом и рением, метастабильных фаз Co_3Nb и Co_3Ta, а не стабильных для данных составов при 1200 К фаз Лавеса λ и λ' [3, 4] объясняется участием в данном процессе атмосфер Сузуки. Действительно, методом РФА было установлено наличие в сплавах, прошедших термическую обработку при 1200 К в течение суток как фаз Co_3Nb и Co_3Ta, так и гексагональной модификации кобальта, содержащего до 20 ат.% рения. Структура Mg_3Cd когерентна ГПУ-модификации кобальтового твердого раствора, поэтому ее образование не требует затрат энергии. В свою очередь, образовавшиеся наночастицы фаз Co_3Nb и Co_3Ta не имеют тенденции к росту, так как в них не растворяется рений, а в окружающих их прослойках ГПУ-кобальтового твердого раствора практически отсутствуют атомы ниобия и тантала.

Таким образом, процесс распада γ_{Co}-твердого раствора при старении сплавов систем Co-Nb-Re и Co-Ta-Re включает в себя образование зон Гинье-Престона и выделений фаз Co_3Nb и Co_3Ta со структурным типом Mg_3Cd, когерентным гексагональной модификации кобальта в атмосферах Сузуки и способствующих упрочнению кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов; легирование рением существенно повышает твердость кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов с ГЦК-структурой вследствие того, что рений препятствует росту выделений фаз Co_3Nb и Co_3Ta по причине его практически полной нерастворимости в данных фазах и его способности стабилизировать гексагональную модификацию кобальтового твердого раствора.

Работа была выполнена в рамках бюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

1. Gorr B., Christ H.-J., Mukherji D. et al. // J Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 50–58.

2. Massalski T.B., Co-Re (Cobalt-Rhenium), Binary Alloy Phase Diagrams // (Ed. T.B. Massalski). ASM International. Materials Park. Ohio. 1990. V. 2. P. 1228 – 1229.

3. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 814. P. 1 – 14.

4. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Sulyanov S.N. et al. // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. V. 65. P. 244 – 259.

5. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов: Учебник. Изд. 5-е. М.: ЛЕНАНД. 2021. 480 с.

6. Жиляков А. Ю., Попов А. А., Беликов С. В. // Современные проблемы науки и образования. 2014. №4. с. 236.

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ РЕНИЕМ, МАРГАНЦЕМ И ХРОМОМ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ НА ВОЗДУХЕ КОБАЛЬТ-НИОБИЕВЫХ И КОБАЛЬТ-ТАНТАЛОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ 1200 К

И.И. Федораев[1], Д.И. Гусев[2], Э.Ю. Керимов[1], Е.М. Слюсаренко[1]
[1]Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва, 119991
[2]ВХК-РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева,
ул. Миусская площадь, д. 9, Москва, 125047

Использование в качестве основного компонента жаропрочных и жаростойких сплавов кобальта позволит увеличить диапазон рабочих температур по сравнению с материалами на основе никеля. Для улучшения прочностных характеристик как кобальтовых, так и никелевых суперсплавов в систему легирования включают ниобий, тантал и рений [1, 2]. Марганец предлагается вводить в кобальтовые сплавы для стабилизации ГЦК-кобальтового твердого раствора [3]. Введение от 12 до 25 ат.% хрома замедляет процесс высокотемпературного окисления в сплавах как на основе никеля, так и на основе кобальта [4]. Информации о высокотемпературном окислении дисперсионно упрочненных кобальтовых сплавов в литературе представлено недостаточно.

Целью данной работы являлось исследование влияния легирования рением, марганцем и хромом на устойчивость к высокотемпературному окислению на воздухе при 1200 К однофазных (γ_{Co}) и дисперсионно упрочненных выделениями фаз Co_2Nb, Co_2Ta, Co_3Nb и Co_3Ta двухфазных кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов.

Для достижения поставленной цели были синтезированы однофазные (γ_{Co}) и дисперсионно упрочненные частицами фаз Co_2Nb, Co_2Ta, Co_3Nb и Co_3Ta двухфазные сплавы с различным содержанием рения, марганца и хрома. Образцы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с многократным переплавом. Далее сплавы, помещенные в вакуумированные двойные кварцевые ампулы, подвергали гомогенизирующему отжигу при 1375 К в течение 48 часов. Часть сплавов была затем подвержена старению при 1200 К в течение 24 часов и отпуску при 1033 К в течение 24 часов. После указанных этапов термической обработки сплавы окисляли на воздухе при 1200±5 К в

печах электросопротивления в течение 1, 4, 9, 25 и 49 часов для кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, содержащих рений, и в течение 25 часов для сплавов, содержащих помимо рения марганец или хром. После окисления сплавы охлаждались на воздухе. Для исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) состава и ширины окисленной зоны готовился шлиф сплава перпендикулярный зоне окисления. Для исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) окалина растиралась до мелкодисперсного порошка.

СЭМ и ЛРСА выполняли на приборе «LEO EVO 50 XVP», снабженном энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 350 (Oxford instruments)» и детектором обратно рассеянных электронов (*QBSD*), РФА – на дифрактометре ДРОН-4 с использованием CuK_α-излучения.

В ходе данной работы было установлено, что легированные рением кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы после окисления на воздухе при 1200 К в окисленной зоне содержат три слоя: 1 – наружный, состоящий из оксида CoO (структурный тип NaCl); 2 – слой смешанного состава, содержащий как CoO, так и тройные фазы $Nb_2Co_4O_9$ и $Ta_2Co_4O_9$; 3 – слой, включающий частицы чистого рения, образующегося при распаде продуктов его окисления. Ширина окисленной зоны как однофазных, так и двухфазных сплавов при том же времени окисления и одинаковом содержании рения, достоверно не отличались. Отличие структуры окисленной зоны сплавов, подвергнутых дисперсионному упрочнению, заключалось только в сохранении характерной для неокисленного сплава сетчатой структуры (Рис. 1). Увеличение содержания рения в образцах способствовало лучшей адгезии окисленной зоны и сплава за счет появления слоя 3, и, в тоже время, более интенсивному окислению поверхности сплава из-за образования газообразного оксида рения (VII). При содержании рения свыше 18 ат.% наблюдалось катастрофическое окисление с потерей до 50% массы образцов и полным отслаиванием окисленной зоны.

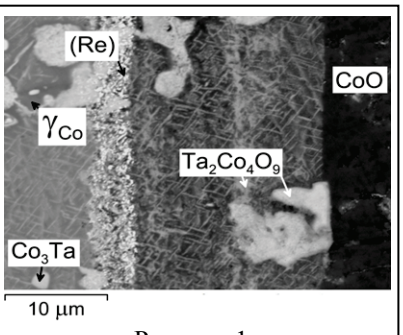


Рисунок 1.

При добавлении марганца (от 3,0 до 13,5 ат.%) в легированные рением кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы наблюдалось более интенсивное окисление. В структуре окисленной зоны в середине слоя 1 появлялась прослойка смешанного оксида (Co,Mn)O, далее наблюдался 2 слой, состоящий из CoO и дисперсных выделений тройных фаз $Nb_2Co_4O_9$ и $Ta_2Co_4O_9$, в середине которого наблюдалась прослойка, содержащая рений; слой 2 непосредственно граничил с неокисленным сплавом. Образование между неокисленным сплавом и слоем, содержащим рений, еще одного слоя, состоящего из CoO и тройных фаз $Nb_2Co_4O_9$ и $Ta_2Co_4O_9$, предположительно, явилось причиной плохой адгезии между неокисленным сплавом и окисленной зоной.

Добавление около 16 ат.% хрома в кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы, не содержащие рений, способствовало образованию на поверхности сплошного слоя оксида хрома (III), который препятствовал окислению. Совместное легирование рением и хромом (16 ат.%) не приводило в процессе окисления к образованию сплошного слоя Cr_2O_3, возможно, из-за выделения газообразного оксида рения (VII). В данных образцах за внешним слоем оксида кобальта (II) следовал слой шпинели состава Cr_2CoO_4, вдоль которого проходил разлом. Сплошной слой оксида хрома (III) удалось получить при увеличении концентрации хрома до 25 ат.%.

Таким образом, устойчивость к высокотемпературному окислению кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых на воздухе при 1200 К снижается при их легировании рением, а также совместном легировании рением и марганцем и повышается при совместном легировании хромом в концентрации 25 ат.% и рением; адгезия окисленной зоны и кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов улучшается при их легировании рением, а совместное легирование кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов марганцем и рением ухудшает адгезию окисленной зоны и этих сплавов.

Работа была выполнена в рамках бюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

1. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Sulyanov S.N. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 814. P. 1 – 14.

2. Fedorayev I.I., Kerimov E.Yu., Sulyanov S.N. et al. // Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2019. V. 65. P. 244 – 259.

3. El-Dahshan M.E. // Trans. Japan Inst. Metals. 1982. V. 23. P. 177 – 185.

4. Окисление металлов: справочник // (под ред. Бенара) М.: Металлургия. 1964. 448 с.

ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА И ХРОМА НА ПРОЦЕССЫ СТАРЕНИЯ КОБАЛЬТ-НИОБИЕВЫХ И КОБАЛЬТ-ТАНТАЛОВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕНИЕМ

И.И. Федораев, Э.Ю. Керимов, Е.М. Слюсаренко
Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва, 119991

Кобальт-ниобиевые и кобальт-танталовые сплавы, легированные рением, претендуют на роль нового класса жаропрочных материалов для авиакосмической промышленности [1]. Кобальт существует в гексагональной и гранецентрированной кубической модификациях, в которых растворимость легирующих компонентов различается. В литературе описана способность марганца стабилизировать ГЦК-модификацию кобальтового твердого раствора [2]. Легирование кобальтовых сплавов хромом призвано замедлить высокотемпературное окисление их поверхности [3]. При создании многокомпонентных и многофазных материалов крайне важно учитывать взаимное влияние легирующих компонентов на заданные свойства.

Целью данной работы являлась оценка влияния марганца и хрома на процесс дисперсионного упрочнения кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, легированных рением.

В ходе работы были синтезированы образцы, относящиеся к области γ_{Co}-твердого раствора при 1375 К и к двухфазным областям (γ_{Co} + Co_2Nb), (γ_{Co} + Co_2Ta), (γ_{Co} + Co_3Nb) и (γ_{Co} + Co_3Ta) при 1200 К. Сплавы готовили в дуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона с шестикратным переплавом. Сплавы, помещенные в вакуумированные двойные кварцевые ампулы, подвергали гомогенизирующему отжигу при 1375 К в течение 48 часов, затем – старению при 1200 К в течение 24 часов и отпуску при 1033 К в течение 24 часов. После отжига при 1375 К сплавы закаливали, помещая ампулу в воду. После дисперсионного твердения при 1200 К и последующего отпуска при 1033 К сплавы охлаждали на воздухе.

Образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) на приборе «LEO EVO 50 XVP», снабженном энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450 (Oxford instruments)» и детектором обратно отраженных электронов (*QBSD*), рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4 с использованием CuK_α-излучения. Измерение твердости сплавов по

Виккерсу проводили на приборе «Buehler micromet 5103» при нагрузке 0,9807 Н (время выдержки 10 с). Результаты измерений твердости образцов (10 точек на образец) обрабатывались с использованием *t*-критерия Стьюдента, *P*=0,95.

Твердость по Виккерсу кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, содержащих 3,3 – 13,5 ат.% марганца и 1,4 – 4,8 ат.% рения, относящихся к границе γ_{Co}-твердого раствора при 1375 К, оказывалась ниже твердости аналогичных сплавов, не имеющих марганца в своем составе, после каждого из этапов термической обработки. Сплавы, содержащие свыше 6,7 ат.% рения безотносительно содержания марганца имели такую же твердость, как и соответствующие им сплавы без марганца, после отжига при 1375 К и старения при 1200 К, однако в присутствии марганца последующий отпуск при 1033 К не приводил к дальнейшему повышению твердости. Причиной этого может являться снижение растворимости ниобия и тантала в γ_{Co}-твердом растворе при 1375 К в случае легирования марганцем. К еще одной причине негативного влияния марганца на процессы упрочнения кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов может быть отнесена способность марганца стабилизировать ГЦК-модификацию кобальтового твердого раствора, тогда как старение данных сплавов идет через образование когерентных ГПУ-модификации выделений метастабильных фаз Co_3Nb и Co_3Ta, принадлежащих к структурному типу Mg_3Cd (*a* = 0,506(1) нм, *c* = 0,409(1) нм). Характер самих наноразмерных выделений в присутствии марганца изменяется: их количество снижается, значительное их число приобретает вид коротких утолщенных дискообразных частиц (Рис. 1).

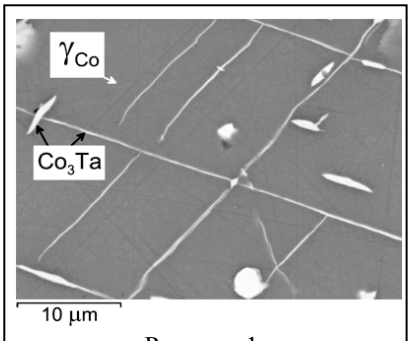


Рисунок 1.

Введение до 16 ат.% хрома не приводит к достоверному изменению твердости изучаемых сплавов; значения их твердости после каждого из этапов термообработки остаются в пределах статистической погрешности. Увеличение содержания хрома до 25 ат. % приводит к понижению твердости изучаемых сплавов, что связано с затруднением

процесса старения из-за снижения растворимости ниобия и тантала и образования выделений μ-фазы.

Таким образом, легирование марганцем снижает твердость кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, содержащих рений, как из-за высокой скорости диффузии марганца, способствующей более быстрому росту зерен λ'-фазы, так и из-за стабилизации марганцем гранецентрированной кубической модификации кобальтового твердого раствора, препятствующей формированию дисперсных наноразмерных выделений фаз Co_3Nb и Co_3Ta. Легирование хромом до 16 ат.% кобальт-ниобиевых и кобальт-танталовых сплавов, содержащих рений, не оказывает существенного влияния на твердость сплавов, которая в большей степени зависит от содержания ниобия, тантала и рения.

Работа была выполнена в рамках бюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

1. Rösler J., Mukherji D., Baranski T. // Adv. Engin. Mater. 2007. V. 9. P. 876 – 881.
2. El-Dahshan M.E. // Trans. Japan Inst. Metals. 1982. V. 23. P. 177 – 185.
3. Окисление металлов: справочник / (под ред. Бенара) М.: Металлургия. 1964. 448 с.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА И ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ С ЛИТИЕМ И НАТРИЕМ ПРИ ИНТЕРКАЛЯЦИИ

А.Д. Федоренко, А.В. Гусельников, Д.В. Городецкий, В.Е. Архипов, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб
ИНХ СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

В настоящее время остро стоит проблема создания накопителей энергии, обладающих высокой емкостью, мощностью и стабильностью, при этом все больше внимания привлекает использование натрия из-за его низкой стоимости. Однако улучшение характеристик натрий-ионных аккумуляторов требует синтеза новых электродных материалов. Перспективными электродными материалами для создания Na-ионных аккумуляторов являются 2D материалы, такие как дисульфиды молибдена и вольфрама, обладающие высокой удельной поверхностью и большими теоретическими емкостями. Для увеличения стабильности работы и электрической связанности при протекании электрохимических процессов активно используется создание гибридных материалов с графеном.

В работе было исследовано взаимодействие тонких пленок дисульфида молибдена с литием и натрием при интеркаляции. Для синтеза MoS_2 использовались пленки молибдена разной толщины толщиной от 3 до 800 нм, предварительно нанесенных магнетронным распылением. Как показали методы электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света при толщине исходных пленок менее 5 нм образуются малослойные с горизонтальным расположением слоев пленки дисульфида молибдена. При больших толщинах исходной металлической пленки наблюдается вертикальное расположение слоев. При увеличении температуры синтеза возрастает как количество слоев в кристаллитах, так и размер самих кристаллитов. На поверхность полученных пленок также были перенесены пленки графена, полученные методом CVD.

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеновской спектроскопии поглощения (NEXAFS) на синхротронном источнике BESSY II (Берлин, Германия) были изучены процессы, происходящие в пленках дисульфида молибдена и гибридных структурах на их основе при напылении натрия и лития. В камере предварительной подготовки образцов на подложки был осажден тонкий слой натрия и лития. Время напыления натрия составляло 30

минут, лития – 10 и 30 минут, при этом за 10 минут толщина напыленного лития составила 4.9 Å, за 30 минут – 14.8 Å, натрия за 30 минут - 7.6 Å. При напылении лития и натрия в течении 30 мин на пленку MoS_2 наблюдается появление новых линий в S2p- и Mo3d-спектрах, связанного с фазовым переходом дисульфида молибдена в 1T'-фазу при интеркаляции ионов щелочных металлов, при этом главные компоненты S2p- и Mo3d-спектров, относящихся к 2H-фазе, смещается в высокоэнергетическую область, что связанно с изменением уровня Ферми при интеркаляции. Для малослойных образцов обнаружилось, что происходит активное взаимодействие натрия с MoS_2, что выражается в увеличении линий, относящихся к 1T'-фазе, в РФЭС спектрах. В случае с многослойными, крупными частицами интенсивность этих линий заметно меньше (в 2 раза), что может быть связанно с большим размером ионов натрия и их плохой интеркаляцией в межслоевое пространство многослойных кристаллитов и взаимодействием натрия только с их поверхностью. Для гибридных структур было выявлено, что атомы натрия проникают через графен в гибридных структурах и взаимодействуют с MoS_2. При этом эффективность восстановления поверхности чистой пленки MoS_2 выше, чем под слоем графена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-53-12021 ННИО_а).

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ НАТРИЯ В ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТАХ $Na_2Zr(MoO_4)_3$ и $Na_4Zr(MoO_4)_4$

Д.С. Федоров[1], А.Л. Бузлуков[2], Я.В. Бакланова[1], Д.В. Суетин[1], А.П. Тютюнник[1], Д.В. Корона[3], Л.Г. Максимова[1], В.В. Оглобличев[2], Т.А. Денисова[1], Н.И. Медведева[1]

[1]ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

[2]ИФМ УрО РАН, ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620137

[3]УрФУ, ул. Мира, 21, Екатеринбург,620002

Сложнооксидные соединения натрия представляют особый интерес в качестве новых материалов для натрий-ионных аккумуляторов. В настоящей работе выполнены многомасштабные экспериментальные и теоретические исследования с целью установления механизма диффузии натрия в шеелитоподобных молибдатах $Na_2Zr(MoO_4)_3$ и $Na_4Zr(MoO_4)_4$.

Молибдаты синтезированы прекурсорным (формиатным) методом синтеза. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции соединения относятся к искажённым шеелитоподобным структурам и кристаллизуются в моноклинной (C2/c, Z=4) и тетрагональной ($I4_1/a$, Z=4) сингониях для $Na_2Zr(MoO_4)_3$ и $Na_4Zr(MoO_4)_4$, соответственно. Первопринципным методом изучена электронная структура. Установлено, что исследованные молибдаты являются диэлектриками с шириной запрещённой зоны 2,7 эВ и 3,39 эВ в $Na_2Zr(MoO_4)_3$ и $Na_4Zr(MoO_4)_4$, соответственно. Моделирование диффузии натрия показало, что в $Na_2Zr(MoO_4)_3$ и $Na_4Zr(MoO_4)_4$ возможны локальные перескоки с низкими энергетическими барьерами, однако диффузия ионов натрия по всей решётке характеризуется высоким барьером ~1.0-1.2 эВ. Выводы ab initio расчётов подтверждаются данными по электропроводности и результатами ЯМР экспериментов. Температурная зависимость электрической проводимости имеет монотонный характер и достигает значений 10^{-5} См/см при T ≈ 770 K.

Эксперименты по ядерному магнитному резонансу были проведены на спектрометре AVANCE III 500 WB (BRUKER) в температурном диапазоне 300-900 К во внешнем магнитном поле H_0 = 11,7 Тл. Наилучшая аппроксимация спектров ЯМР ^{23}Na достигается в рамках модели, предполагающей доминирующую роль квадрупольных эффектов второго порядка. В рамках данной модели спектры ЯМР ^{23}Na при комнатной температуре могут быть описаны как одиночная линия,

что согласуется со структурными особенностями соединений, где присутствует одна кристаллографическая позиция ионов натрия.

С ростом температуры в спектрах ЯМР ^{23}Na образца $Na_2Zr(MoO_4)_3$ наблюдается резкое уменьшение дипольного уширения линии при T > 750 К, что характерно для систем с быстрым атомным движением (Рис.). Таким образом, можно предполагать возникновение диффузии ионов натрия на далёкие расстояния в исследуемом образце. На спектрах ЯМР ^{23}Na образца $Na_4Zr(MoO_4)_4$ помимо характерного сужения основной линии, наблюдаемого при T > 720 К, наблюдается также появление дополнительной узкой линии шириной порядка 1 кГц при T > 550 К (рис.).

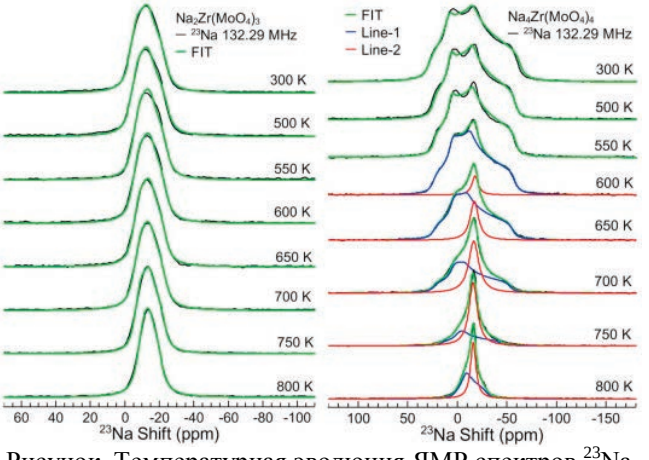


Рисунок. Температурная эволюция ЯМР спектров ^{23}Na в $Na_2Zr(MoO_4)_3$ и $Na_4Zr(MoO_4)_4$

Высказано предположение, что по мере роста температуры часть атомов натрия начинает совершать локальные перескоки с частотой 10^5 c^{-1}, смещаясь из своих регулярных позиций в межканальные пустоты, что приводит к формированию дополнительной линии в спектрах ЯМР ^{23}Na. Данные перескоки являются локальными и не вносят существенный вклад в диффузию ионов натрия на далёкие расстояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-12-00395), часть исследований выполнена в рамках тем госзаданий Минобрнауки РФ (№ 1222021000035-6 и АААА-А19-119031890025-9).

ВЛИЯНИЕ ЕВРОПИЯ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$

А.В. Федорова, Н.В. Чежина
СПбГУ, Институт химии, Университетский пр. 26, Петродворец, 198504

Оксидные системы со структурой перовскита являются объектом повышенного внимания исследователей на протяжении многих десятилетий. Это связано с высокой толерантностью структуры перовскита к различного рода замещениям, наличию электронных кооперативных эффектов, приводящих к появлению уникальных свойств у оксидной керамики, содержащей атомы парамагнитных элементов. В последние годы растет количество исследований манганитов лантана $LaMnO_3$, в которых часть атомов лантана замещена на атомы европия и щелочноземельного элемента. Введение в позиции лантана атомов европия сопровождается появлением зарядового упорядочения, которое становится все более ощутимым по мере увеличения концентрации атомов европия.

В работе с помощью метода магнитного разбавления исследуется состояние атомов марганца и наличие обменных взаимодействий в твердых растворах состава $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$. Золь-гель методом получена серия твердых растворов алюминатов-манганитов лантана, допированных атомами стронция и европия, состава $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ (x = 0.01-0.08). Твердые растворы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и Ритвельда.

По результатам рентгенофазового анализа установлена ромбоэдрическая структура перовскита и рассчитаны параметры элементарной ячейки. По мере увеличения концентрации атомов марганца в твердых растворах наблюдается немонотонное увеличение параметра *a* элементарной ячейки, что объясняется искажением кислородных октаэдров вследствие введения в позиции лантана меньших атомов европия.

Исследована магнитная восприимчивость и спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В спектрах ЭПР $La_{1-y}Eu_yAlO_3$ обнаружено наличие Eu(II). В твердых растворах $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ обнаружены линии, отвечающие Mn(II), Mn(IV).

В твердых растворах $La_yEu_{1-y}AlO_3$ по данным магнитной восприимчивости обнаружено наличие обменных взаимодействий антиферромагнитного типа [1]. На основании экспериментальных величин удельной магнитной восприимчивости, а также с учетом вклада парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, рассчитанной на 1 моль атомов европия в $La_yEu_{1-y}AlO_3$, рассчитаны значения парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости, отнесенной к 1 молю атомов марганца (χ_{Mn}), а также значения эффективного магнитного момента ($\mu_{эф}$).

Изотермы магнитной восприимчивости для $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ и $La_{1-0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ [2], кардинально различаются как по форме, так и по величинам χ_{Mn}, что позволяет утверждать, что введение атомов европия в структуру перовскита оказывает существенное влияние на магнитные свойства манганитов лантана.

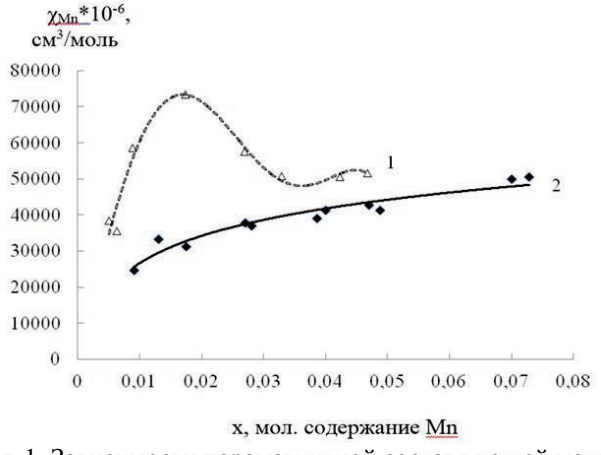


Рисунок 1. Зависимости парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от содержания атомов марганца в твердых растворах $La_{1-0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ (1) и $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ (2) при температуре 100К.

Экстраполяцией изотерм парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента на бесконечное разбавление ($x \to 0$) получены значения эффективного магнитного момента на бесконечном разбавлении ($\mu^{x \to 0}$).

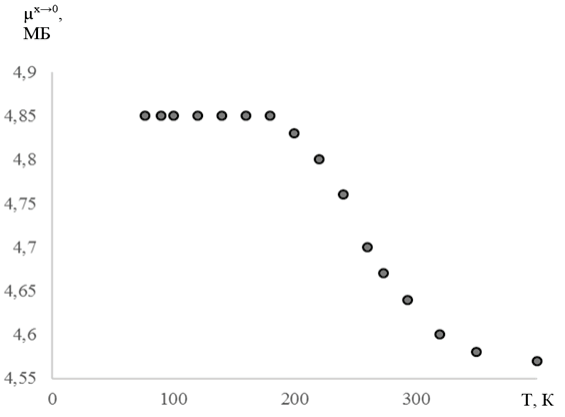


Рисунок 2. Зависимость $\mu^{x\to 0}$ от температуры для $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$.

В исследованных твердых растворах отсутствуют одиночные атомы Mn(III) и Mn(IV), для которых чисто спиновые значения эффективного магнитного момента составляют 4.92МБ и 3.88МБ соответственно и не зависят от температуры. Оценка доли атомов Mn(IV) с помощью экспериментальных значений и чисто спиновых значений магнитного момента ($\mu^2_{эксп} = a\cdot\mu^2_{Mn(IV)} + (1-a)\cdot\mu^2_{Mn(III)}$) дает величину 5 мол.%, что существенно ниже, чем для $La_{1-0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$. В рамках теории двойного обмена такое низкое количество атомов Mn(IV) в твердых растворах, содержащих атомы европия $La_{1-0.55x}Eu_{0.13x}Sr_{0.35x}Mn_xAl_{1-x}O_3$, может быть объяснено установлением в твердых растворах равновесия между разновалентными атомами парамагнитных элементов Mn(IV) + Eu(II) ↔Mn(III) + Eu(III).

Исследования твердых растворов проводились в ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Геомодель».

1. Chezhina N.V., Kuz'mich M.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. P. 814–815.
2. Fedorova A.V., Chezhina N.V., Shilovskikh V.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. V. 85. P. 1589-1594.

ИЗУЧЕНИЕ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ $Bi_{1.8}(La, Er, Eu)_{0.2}O_3$–ZnO И $Bi_{1.8}(La, Er, Eu)_{0.2}O_3$–MgO

В.П. Федорова[1], О.С. Каймиева[1], Е.С. Буянова[1], С.А. Петрова[2]
[1]УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002
[2]ИМЕТ УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

Оксид висмута благодаря наличию нескольких полиморфных модификаций и малой токсичности по отношению к окружающей среде является перспективным материалом для использования в качестве фотокатализаторов, газовых сенсоров, электролитов. В ряде работ показано, что комбинация оксида висмута с оксидом цинка приводит к увеличению фотокаталитической активности. Оксид магния в свою очередь может оказывать значительное влияние на спекаемость материалов и коэффициент термического расширения. Поэтому в рамках настоящей работы предложено изучение двойных систем $Bi_{1.8}(La, Er, Eu)_{0.2}O_3$–ZnO и $Bi_{1.8}(La, Er, Eu)_{0.2}O_3$–MgO.

Образцы $Bi_{1.8}(La, Er, Eu)_{0.2}O_3$ были получены твердофазным методом синтеза в интервале температур 600-800ºС. Фазовый состав определяли с помощью РФА. Далее путем механического смешения готовили смеси $Bi_{1.8}(La, Er, Eu)_{0.2}O_3$ с ZnO и MgO в различных весовых соотношениях с последующим отжигом при 800ºС. Результаты показали, что во всех случаях наблюдается химическое взаимодействие с образованием дополнительных фаз. Влияние фазового состава на электропроводность керамических брикетов изучали методом импедансной спектроскопии в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами в режиме охлаждения в интервале температур 800-200ºС. По полученным годографам импеданса были построены температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса. Найдено, что добавка оксида цинка и магния приводит к исчезновению фазовых переходов, что связано со стабилизацией кубической структуры оксида висмута. Электропроводность образцов монотонно уменьшается с ростом концентрации ZnO и MgO.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (задание АААА-А20-120061990010-7).

СТРУКТУРНЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Sm-Sr-Mn-Fe-O

О.М. Федорова, Л.Б. Ведмидь, С.А. Упоров
Институт металлургии УрО РАН, Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016

В системах Sm-Sr-Mn-O наблюдается несколько типов соединений: двойные манганиты, манганиты с перовскитоподобной структурой. Их физические свойства определяются несколькими факторами: средним радиусом катиона A в A-подрешетке перовскитоподобной структуры, который определяется уровнем гетеровалентного замещения редкоземельного металла щелочно-земельным, концентрацией переходных металлов в B-подрешетке. $Sm_{1-x}Sr_xMnO_3$ характеризуется сильной корреляцией между структурой, магнитными и транспортными свойствами. Замена части катионов марганца ионами железа интересна тем, что ион Fe^{3+} имеет такой же ионный радиус, занимает то же кристаллографическое положение, что и ион Mn^{3+}, но он не является ян-теллеровским ионом и не поддерживает ферромагнитное взаимодействие по механизму двойного обмена в паре Fe^{3+}-Mn^4. Все твердые растворы $Sm_{1-x}Sr_xMn_{1-y}Fe_yO_3$ (x = 0, 0.15; y = 0, 0.1) имеют орторомбическую кристаллическую решетку, описываемую пространственной группой Pbnm. Введение стронция в A-подрешетку структуры $Sm_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ вызывает рост параметров a и c, но уменьшение параметра b. При этом объем элементарной ячейки V увеличивается незначительно. Замена части ионов марганца на ионы железа в B-подрешетке уменьшает параметры a, b, c и объем элементарной ячейки. Ромбическая деформация (D) быстро уменьшается от D = 4,13% для x = 0; y = 0 до D = 2,21 для x = 0,15; y = 0 и к D = 2,02% для x = 0,15; y = 0,1. Температура ян-теллеровского перехода значительно снижается при замещении самария стронцием и замещении марганца железом. $SmMnO_3$ является ферромагнитным соединением N-типа с температурой Нееля T_N = 56K, обусловленной магнитным упорядочением в подрешетке марганца. Замещение части ионов самария на стронций вызывает увеличение температуры Нееля до 67K. Замена марганца железом при концентрации y = 0,1 возвращает его к значению, присущему нелегированному манганиту $SmMnO_3$.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 19-29-12013 на оборудовании ЦКП «Урал-М».

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОТУБУЛЯРНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ

Е.К. Храпова[1], В.Л. Уголков[2], А.А. Красилин[1]
[1]*ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021*
[2]*ИХС РАН, наб. Макарова, д. 2, Санкт-Петербург, 199034*

Ряд слоистых гидросиликатов обладает способностью к сворачиванию в наносвитки за счет размерного несоответствия между подслоями, величину которого можно варьировать путем катионного замещения. Помимо этого, введение *d*-элемента в структуру приводит к появлению новых свойств и позволяет расширить области применения слоистых гидросиликатов [1].

В данной работе исследовалось термическое поведение серии наносвитков состава $(Co_xMg_{1-x})_3Si_2O_5(OH)_4$, где x = 0.2, 0.4…1. Синхронный термический анализ проводили на установке Netzsch STA 429 CD, работающей в режиме дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии (ДСК-ТГ) в атмосфере воздуха, инертной атмосфере аргона и восстановительной аргон-водородной атмосфере. Температурно-программируемое восстановление (ТПВ) было выполнено на приборе «Хемосорб» в аргон-водородной среде. Дополнительно был проведен отжиг в трех различных средах при температурах 400, 550 и 800ºС.

В инертной атмосфере изначально происходит аморфизация образцов с последующей кристаллизацией силикатов магния-кобальта в диапазоне температур 650–850 ºС. Более высокое содержание кобальта в системе приводит к снижению температуры формирования силиката. В динамической атмосфере воздуха наблюдается частичное окисление Co^{2+} до Co^{3+} и формирование оксида Co_3O_4 в диапазоне температур 500–650ºС с последующей кристаллизацией силикатов магния-кобальта приблизительно при тех же температурах, что и в инертной атмосфере. В восстановительной аргон-водородной среде восстановление металлического кобальта, по данным ТПВ, происходит в несколько этапов, причем при x = 1 восстановление начинается уже при 400ºС. Температура начала восстановления увеличивается при уменьшении содержания кобальта в системе. На процесс восстановления кобальта, по-видимому, влияют морфологические особенности наносвитков. Металлический кобальт подвергается частичному окислению до CoO и Co_3O_4 после проведения восстановления при высоких содержаниях

кобальта в системе. Температуры кристаллизации силикатов увеличиваются до 800–950ºС по сравнению с другими средами, что связано с уменьшением содержания катионов кобальта за счет образования металлической фазы.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта РНФ 19-13-00151.

1. Khrapova E.K. et al. //ChemNanoMat. 2021. V. 7. P. 257-269.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ РЕНИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА И ПЛАТИНЫ

А.А. Чернышев, А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков
ИВТЭ УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620066

Рений был открыт в 1925 году и благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам считается чрезвычайно редким металлом. Несмотря на очень низкое содержание рения в земной коре, примерно 10^{-7} %, применение рения получило широкое распространение в промышленности. В настоящее время известны несколько методов получения металлического рения. Наиболее распространенный метод водородного восстановления оксидов рения и/или перрренатов калия и аммония [1-2]. Так же известен метод получения покрытий на основе рения, электролизом водных растворов перренатов и хлорренатов [3-6]. Описанные методы получили широкое распространение, однако обладают недостатками. Наиболее выгодным методом получения рения и сплавов на его основе является электролиз расплавов солей. Метод имеет преимущество перед другими известными способами получения рения, поскольку позволяет получать металл, как в порошкообразном виде, так и компактные, пластичные, непористые и когерентные слои на подложке сложной конфигурации и большого размера. В качестве электролита используют хлоридные, фторидные, хлоридно-фторидные и фторборатные расплавы [7-9].

Настоящая работа направлена на изучение процесса катодного восстановления рения на подложке из стеклоуглерода и платины.

Вольтамперометрические исследования проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке в атмосфере окружающего воздуха. Ячейку формировали на базе стеклоуглеродного стакана (СУ-2000), объемом 600 см^3. В качестве вспомогательного электрода использовали рениевые штабики (99,9 мас.%) общей площадью ~85 см^2. Платиновый (99,9 мас.%) стержень диаметром 1 мм, площадью 0,36 см^2 использовали в качестве рабочего электрода. В качестве электрода сравнения применяли рениевый электрод, погруженный в расплав KF-KBF_4-B_2O_3-$KReO_4$ (6 мас.%) в атмосфере аргона (99,998 мас.%). Электролит электрода сравнения и исследуемый расплав разделяли диафрагмой из пиролитического нитрида бора. Измерения проводили с использованием гальваностата-потенциостата Autolab PGStat 302N (Metrohm, Switzerland) с программным комплексом Nova 2.1.5, омические потери аппаратно компенсировали.

Циклическая вольтамперометрия была сначала выполнена на стеклоуглеродном стержневом электроде со скоростью сканирования 250 мВ/с при 773 К в расплавленном $KF\text{-}KBF_4\text{-}B_2O_3$ без ионов рения. В интервале потенциалов от 0,50 В до -0,70 В относительно рениевого электрода сравнения были выявлены чрезвычайно низкие плотности тока, и не было явного пиков плотностей тока, что указывает на отсутствие окислительно-восстановительной реакции в этом интервале.

Для получения информации о поведении ионов рения была проведена циклическая вольтамперометрия при различных скоростях развертки на стеклоуглеродном и платиновом проволочном электроде после добавления $KReO_4$ в расплав $KF\text{-}KBF_4\text{-}B_2O_3$, результаты представлены на Рис. 1.

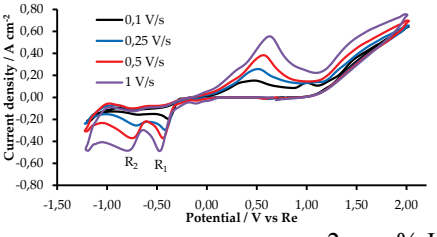


Рисунок 1. Циклическая вольтамперограмма 2 мас.% $KReO_4$ в расплаве $KF\text{-}KBF_4\text{-}B_2O_3$ на платиновом стержневом электроде.

При увеличении скорости изменения потенциала второй пик восстановления рения проявляется более явно. Восстановительный потенциал R1 и R2 незначительно меняется с увеличением скорости развертки (Рис. 2), что указывает на то, что R1 и R2 квазиобратимый процесс. Для установления контролирующей стадии восстановления R1 и R2 исследовали взаимосвязь между пиковым значением плотности тока R1 и R2 и квадратным корнем из скорости изменения потенциала. Как показано на Рис. 2, R1 и R2 имеет линейную зависимость, что указывает на то, что реакции контролировалась диффузией. По уравнению 1 [10] был рассчитан коэффициент диффузии ионов рения в расплаве $KF\text{-}KBF_4\text{-}B_2O_3$.

$$i_p = 0,4463 \cdot n \cdot F \cdot C \cdot \left({}^{nF}\!/_{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} \upsilon^{1/2}, \qquad (1)$$

где i_p – плотность тока пика (мА/см^2), v – скорость изменения потенциала (мВ/с), C – объемная концентрация ионов рения (моль/см^3) и D – коэффициент диффузии (см^2/с).

Рассчитанный коэффициент диффузии ионов рения в расплаве KF-KBF_4-B_2O_3 при 773 К составил $3{,}15\times10^{-5}$ см^2/с и $4{,}61\times10^{-5}$ см^2/с для пика R1 и R2 соответственно.

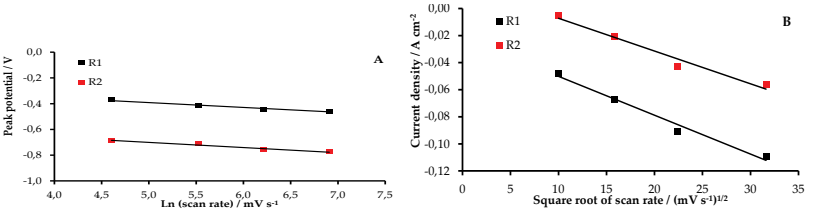


Рисунок 2. Зависимости потенциала катодного пика от логарифма скорости изменения потенциала (слева); Соотношение между плотностью тока и квадратным корнем скорости изменения потенциала (справа).

С помощью трехэлектродной электрохимической ячейки систематически исследовано электрохимическое поведение Re(VII) в расплавленном KF-KBF_4-B_2O_3 при 773 К. Установлено, что процесс восстановления ионов рения представляет собой квазиобратимую реакцию, причем реакция контролируется диффузией.

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов // Металлургия. 1991. 233 с.
2. Аникин В. Н. и др. Способ получения металлического рения путем восстановления перрената аммония. Патент РФ RU2511549C1. 2014.
3. Chernyshev A. A., Nikitina E. V. // Appl. Sci. 2022. V. 12. P. 1029.
4. Naor-Pomerantz A., Eliaz N. et al. // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 6361-6370.
5. Chernyshev A. A. et al. // Int. J. Electrochem. Sci. 2019. V. 14. P. 11456-11464.
6. Салахова Э.А.К. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. №. 2. С. 34-40.
7. Chernyshev A. A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2018. V. 165. P. D427.
8. Arkhipov S. P. et al. // J. Electrochem. Soc. 2019. V. 166. P. D935.
9. Arkhipov S. P. et al. // IOP Conf. Series. Mater. Sci. Engin. 2020. V. 734. P. 012024.
10. Schiffrin D. J. // J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1986. V. 201. P. 199-203.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ $EuCeCuSe_3$

В.А. Чернышев[1], М.В. Григорьев[2], Е.В. Остапчук[2], А.В. Русейкина[2]
[1]*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*
[2]*ТюмГУ, ул. Перекопская, 15А, Тюмень, 625003*

Ab initio расчеты фононных спектров соединения $EuCeCuSe_3$ проведены впервые. Расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием гибридных функционалов PBE0 и B3LYP, учитывающих как локальный, так и нелокальный обмен в формализме Хартри-Фока. Расчеты были проведены в программе CRYSTAL17, предназначенной для моделирования периодических структур. Для описания внутренних оболочек европия и церия по 4*f* включительно были использованы квазирелятивистские псевдопотенциалы. Для описания внешних оболочек $5s^25p^6$, участвующих в химической связи, использовались валентные базисные наборы TZVP типа. Для меди и селена были использованы полноэлектронные базисные наборы, доступные на сайте программы CRYSTAL как «Cu_86-4111(41D)G_doll_2000» и «Se_976-311d51G_towler_1995». Точность расчета самосогласованного поля была установлена 10^{-9} а.е. Точность расчета двухэлектронных интегралов – не ниже 10^{-8}.

Кристалл $EuCeCuSe_3$ относится к пр. гр. *Pnma* (№ 062), точечная группа — *D2h* (*mmm*). Механическое представление состоит из 72 мод. Три из них акустические с симметрией B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}. 36 комбинационно-активных мод включают 12 мод симметрии A_g, 6 мод симметрии B_{1g}, 12 мод симметрии B_{2g} и 6 мод симметрии B_{3g}. Волновые числа (см$^{-1}$) колебательных активных мод в $EuCeCuSe_3$ представлены в Табл. 1. Интенсивность КР-мод рассчитывалась для λ = 532 нм и T = 300 K. Верхние индексы «S» и «W» обозначают сильные и слабые смещения ионов в моде соответственно. Максимальное смещение ионов достигает 0.03 Å. Если смещение больше или равно 0.02 Å, смещение обозначается буквой «S». Если смещение не превышает 0.01 Å, то смещение обозначается буквой «W», а если смещение менее 0.005 Å, то в графе «Участники» ион не указывается. Типы наиболее интенсивных КР мод указаны на Рис. 1.

Таблица 1. Волновые числа (см$^{-1}$) колебательных активных мод.

Волн. число	моды	Инт.	Вовлеченные ионы
53.2	B_{3g}	814	Eu^S, Cu^S, Ce, Se1, Se2,
54.8	B_{1g}	294	Eu, Cu^W, Ce^S, $Se1^W$, Se2, Se3
57.1	B_{2g}	39	Eu^S, Cu, Ce, Se1, Se2, $Se3^W$
57.3	A_g	489	Eu, Cu, Ce, $Se1^S$, Se2, $Se3^W$
64.7	B_{1g}	6	Eu, Cu^S, $Se1^S$
65.0	A_g	650	Eu^S, Cu^W, Ce, Se2, Se3
67.7	B_{3g}	1000	Eu^W, Cu, Ce^S, $Se1^W$, Se2, Se3
70.2	A_g	751	Eu, Cu, Ce, Se1, Se2, $Se3^W$
84.4	B_{2g}	544	Cu^S, Ce, Se2, Se3
85.3	B_{1g}	390	Eu, Cu, Ce, $Se1^W$, $Se3^W$
89.1	B_{3g}	26	Eu, Cu^S, Se1, $Se2^W$, $Se3^W$
89.3	A_g	88	Eu^W, Cu^S, Ce, Se1, Se2, $Se3^W$
90.3	B_{2g}	43	Eu^S, Cu^W, $Se1^W$, $Se2^W$, $Se3^W$
100.2	B_{2g}	69	Eu^W, Cu^S, Ce, Se1, Se2, $Se3^W$
101.8	A_g	510	Eu, Cu^S, $Se1^W$, $Se2^W$, Se3
111.3	B_{2g}	26	Eu^W, Cu^S, Ce, Se2
114.5	A_g	159	Eu, Cu^W, Ce^W, $Se1^W$, Se2, Se3
134.5	B_{2g}	54	Eu, Ce, Se3
139.2	A_g	303	Eu^W, Cu^W, Ce^W, Se1, Se2, $Se3^W$
141.4	B_{1g}	216	Se2, $Se3^S$
144.3	B_{3g}	38	Se2, $Se3^S$
152.5	B_{2g}	0.14	Cu^W, Ce^W, $Se1^S$, Se2,
153.0	B_{1g}	549	Ce, Se2, Se3
153.9	B_{3g}	236	Ce, Se2, Se3
159.2	B_{2g}	107	Cu^W, Ce^W, Se1, Se2, Se3
159.4	A_g	137	Cu, Ce^W, Se1, $Se2^W$
169.8	A_g	22	Cu, Ce, $Se1^W$, Se2, $Se3^W$
171.2	B_{2g}	51	Cu^W, Se1, Se2, Se3
185.1	A_g	808	Cu^W, Se1, Se2, Se3
192.9	B_{2g}	144	Cu, Ce^W, $Se1^W$, Se2, Se3
194.9	A_g	467	Cu^W, $Se1^W$, Se2, Se3
198.1	B_{2g}	159	Cu, Se2, Se3
205.1	A_g	318	Cu, Ce^W, $Se1^W$, Se2, Se3
205.6	B_{3g}	31	Cu, Se1
207.6	B_{1g}	16	Cu, Se1
210.0	B_{2g}	9	Cu^W, Ce^W, $Se1^W$, Se2,$Se3^W$

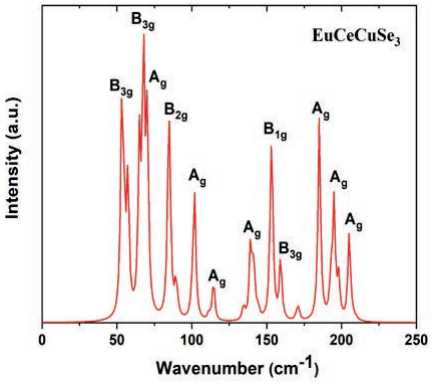


Рисунок 1. Расчетный спектр комбинационного рассеяния $EuCeCuSe_3$.

К сожалению, экспериментальный спектр КР оказался очень слабым, что оказалось типичным для соединений ряда $EuLnCuSe_3$ [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

1. Grigoriev M.V., Solovyov L.A., Ruseikina A.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 1503.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА И СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ МЕМБРАНЫ НАФИОН НА СВОЙСТВА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ

С.Д. Чернюк[1,3], О.В. Бушкова[1,2], А.П. Сафронов[3]
[1]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108*
[2]*ИПХФ РАН, пр-кт академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432*
[3]*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*

Сульфо-фторированные мембраны семейства Нафион с протонной проводимостью нашли широкое применение в низкотемпературных топливных элементах, сенсорах, ванадиевых редокс-батареях, ионисторах, а также в органическом катализе [1]. Полимерные электролиты на основе литиевой формы мембран являются перспективными для создания нового поколения литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), подходящих для использования в электромобилях, благодаря повышенной безопасности и расширенному диапазону рабочих температур [2]. Для формирования необходимого комплекса транспортных свойств в мембраны добавляют низкомолекулярные жидкости – пластификаторы, подбор которых осуществляется главным образом эмпирически.

Целью данной работы являлась характеристика термодинамики и кинетики процесса набухания протонированной и литированной формы мембраны Нафион в воде и апротонных диполярных растворителях.

Объектами исследования служили коммерчески доступные экструзионные мембраны H^+-Нафион 115, поливные мембраны H^+-Нафион 212, а также мембраны, полученные методом полива из водно-спиртовой дисперсии и раствора полимера в N,N-диметилформамиде (DMF). Химическое замещение подвижных протонов мембраны на ионы лития осуществляли путем выдержки образцов в водном растворе LiOH [3]. Зависимость степени набухания протонированной и литированной формы Нафиона от температуры исследовали методом гравиметрии пленок. Измерения велись в трех параллелях. Пластификаторами являлись вода, этиленкарбонат (EC) и сульфолан (SL). Степень кристалличности протонированной мембраны Нафион исследовалась методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Разложение литированной и протонированной мембраны Нафион регистрировалось методом синхронного термического анализа (СТА) с приставкой масс-спектрометра.

Было установлено, что при увеличении температуры способность к набуханию Нафиона увеличивается независимо от природы растворителя и способа получения мембраны. При переходе к литированной форме полимера поглощение ЕС увеличивается в два раза при температуре выдержки +40…+60 °С. При дальнейшем увеличении температуры H^+-Нафион 212 начинает растворяться в ЕС, в отличие от Li^+-Нафион 212. Предполагается, что сольватированные ионы лития ограничивают конформационную подвижность цепей полимера при дальнейшем увеличении температуры, препятствуя растворению мембраны.

Методом СТА установлено влияние ионов лития на протекание реакции термического разложения мембраны Нафион. Показано, что процесс термического разложения мембраны Li^+-Нафион протекает при более высокой температуре в одну стадию в отличии от двухстадийного разрушения мембраны H^+-Нафион.

Установлена зависимость фазовых и релаксационных переходов Нафиона от условий получения мембраны. Показано, что пленки, отлитые из истинного раствора H^+-Нафиона в DMF, не демонстрируют эндотермического эффекта диссоциации ионных кластеров, в отличии от пленок из водно-спиртовой дисперсии. Предполагается, что макромолекулы Нафиона в растворе DMF имеют невозмущенную конформацию клубка. При испарении растворителя образуется равномерная физическая сетка зацеплений с меньшей степенью кристалличности, что видно из соотношения и формы пиков по данным рентгеноструктурного анализа.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме № 0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

1. Kusoglu A., Weber A. Z. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 987–1104.
2. Sanginov E. A., Borisevich S. S., Kayumov R. R. et al // Electrochim. Acta. 2021. V. 373. P. 137914.
3. Istomina A. S., Yaroslavtseva T. V., Reznitskikh O. G. et al // Polymers. 2021. V. 13. P. 1150.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА

Ю.Д. Чувило, А.В. Федорова, А.А. Селютин
[1]*СПбГУ, Институт химии, Университетский пр. 26, Петродворец, 198504*

В последнее время наблюдается возросший интерес к соединениям на основе диоксида титана. Это связано прежде всего с возможностью направленного получения его в любой из трех модификаций - анатаза, рутила или брукита. К настоящему моменту известно, что наиболее эффективное влияние на различные физико-химические свойства диоксида титана оказывает допирование атомами переходных элементов. Допирование TiO_2 атомами железа позволяет уменьшать ширину запрещенной зоны, повышать его фотокаталитическую активность, однако строгой зависимости между условиями синтеза, составом и свойствами допированного диоксида титана до сих пор не найдено.

В работе исследуется диоксид титана, допированный атомами железа. С помощью золь-гель метода получены образцы TiO_2, $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ (где x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25). Полученные составы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯГР), спектроскопии диффузного отражения, установлено содержание атомов железа методом рентгенофлюоресцентного анализа, измерена магнитная восприимчивость по методу Фарадея в интервале температур 77-290 К.

Синтез TiO_2 и $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ осуществляли путем добавления $TiCl_4$ в изопропиловый спирт при постоянном перемешивании. После нейтрализации раствором аммиака образующейся в ходе реакции соляной кислоты, в раствор добавлялся хлорид железа (III). Кристаллизация образцов осуществлялась при T = 50-60°C в течение нескольких дней. Полученный мелкодисперсный осадок декантировался, промывался водой и прокаливался в муфельной печи при температуре 300°C в течение 6 часов.

Согласно результатам РФА, все полученные образцы содержат фазу анатаза. В $Ti_{1-x}Fe_xO_2$, кроме фазы анатаза, обнаружена мелкодисперсная фаза, соответствующая моноклинной структуре TiO_2, количество которой увеличивается при увеличении содержания железа в образцах.

С помощью метода Фарадея получены значения удельной магнитной восприимчивости в интервале температур 77-290 К. Рассчитаны значения молярной восприимчивости, эффективного магнитного момента, построены их температурные и концентрационные зависимости. Для всех образцов выполняется закон Кюри-Вейсса $\chi = C_M/(T - \Theta)$ с отрицательными значениями константы Вейсса, свидетельствующими об антиферромагнитных обменных взаимодействиях дальнего порядка. Экспериментальные значения эффективного магнитного момента образцов изменяются от 4.2 до 5.5 МБ по мере увеличения температуры, что говорит о стабилизации высокоспинового состояния Fe(III), для которого теоретическое значение эффективного магнитного момента составляет 5.92 МБ. Рост величин магнитного момента с температурой объясняется наличием антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными центрами в кристаллической решетке. В случае исследованных составов это могут быть косвенные антиферромагнитные обменные взаимодействия между трехвалентными атомами железа, находящимися в различном кристаллическом окружении и реализующиеся через атомы кислорода.

Методом спектроскопии ЯГР показано, что в $Ti_{1-x}Fe_xO_2$ атомы железа находятся только в трехвалентном состоянии. Также в спектрах установлено два неэквивалентных магнитных окружения атомов железа, что коррелирует с обнаружением в образцах двух фаз диоксида титана – моноклинной и анатаза.

Из спектров диффузного отражения рассчитаны значения ширины запрещенной зоны TiO_2, $Ti_{0.9}Fe_{0.1}O_2$, $Ti_{0.85}Fe_{0.15}O_2$, $Ti_{0.8}Fe_{0.2}O_2$, $Ti_{0.75}Fe_{0.25}O_2$. Для TiO_2, полученного в выбранных условиях синтеза, ширина запрещенной зоны составляет 3.0 эВ и уменьшается до 2.4эВ по мере увеличения концентрации атомов железа в $Ti_{1-x}Fe_xO_2$.

Исследования образцов проводились в ресурсных центрах СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности».

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

Т.И. Чупахина[1], Н.В. Мельникова[2], Н.И. Кадырова[1], Ю.А. Деева[1], А.А. Мирзорахимов[2], В.В. Бажал[2]

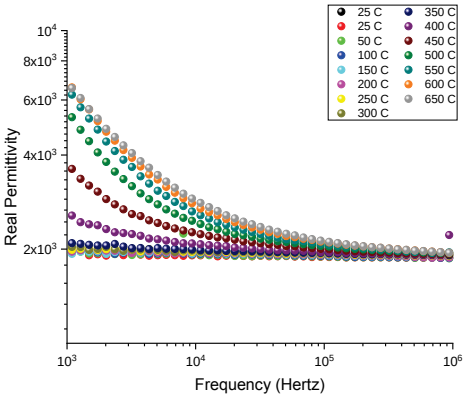
[1]ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Перовомайская, 91

[2] Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002, Мира, 19

Диэлектрическая проницаемость является одним из основных параметров вещества, используемого при разработке радиотехнических устройств. Актуальной задачей является поиск материалов с высокой диэлектрической проницаемостью ($\varepsilon>10^3$), не зависящей от частоты электрического поля и температуры. Наряду с многочисленными исследованными диэлектрическими материалами, например, таким как $CaCu_3Ti_4O_{12}$ с гигантской диэлектрической проницаемостью, высокие значения ε имеют также слоистые перовскитоподобные оксиды со структурой типа K_2NiF_4, являющиеся мультифункциональными материалами. Сложные оксиды на основе перовскита общей формулы ABO_3 и оксиды A_2BO_4 (тип K_2NiF_4) являются представителями гомологического ряда Раддлесдена-Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, где n-число октаэдрических слоев BO_6 в элементарной ячейке. Диэлектрические характеристики материалов на основе перовскитов ($n=\infty$) и оксидов A_2BO_4 (n=1) изучаются довольно интенсивно, в то время как материалы на основе гомолога ряда с n=2 ($A_3B_2O_7$, структурный тип $Sr_3Ti_2O_7$) практически не исследовались.

Кристаллографические параметры (фазы Раддлесдена-Поппера являются структурами когерентного срастания, в составе элементарной ячейки которых помимо перовскитовых блоков содержатся слои металл-кислород со структурой каменной соли) оказывают существенное влияние на зарядовую межслоевую поляризацию, и, соответственно, на диэлектрические характеристики, которые связаны с искажением октаэдров BO_6 Однако, диэлектрические свойства керамических образцов также зависят от плотности керамики, формы кристаллитов, размера частиц и т.д. Показано, что в результате термобарической обработки материала диэлектрическая проницаемость керамики со структурой перовскита и первого гомолога ряда $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ может увеличиваться более, чем на порядок [1].

В настоящей работе мы приводим данные исследований диэлектрических свойств термобарически обработанной керамики на основе слоистых перовскитоподобных оксидов $(Sr)_{n+1}(Mn,Ti)_nO_{3n+1}$ (n=1,2,∞).



Сложный оксид Sr_2MnTiO_6 со структурой перовскита, полученный по керамической технологии при 1300°C проявляет средние значения диэлектрической проницаемости ε ~$2\cdot10^2$. Термобарическая обработка образца увеличивает ε ровно в 10 раз (Рис.). Диэлектрическая постоянная не зависит от частоты в рабочем диапазоне температур 25-125°C; свыше 250°C существенно возрастает, но приобретает зависимость от частоты электрического поля. Похожую картину мы наблюдаем для сложных оксидов $Sr_2Mn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ и Sr_3MnTiO_7, однако, диэлектрические параметры этих образцов имеют некоторые отличия. Так, диэлектрическая константа $Sr_2Mn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ при комнатной температуре на 20% ниже, чем наблюдаемые значения ε в оксидах со структурой перовскита и второго гомолога ряда Раддлесдена-Поппера Sr_3MnTiO_7. При увеличении температуры диэлектрическая проницаемость существенно возрастает в области низких частот, уменьшается с увеличением частоты электрического поля, но не падает ниже значений при комнатной температуре. Также следует отметить, что величина ε при частоте 10^2 Гц в диапазоне температур 500-600ºC для Sr_3MnTiO_7 выше, чем в двух других исследуемых образцах (Sr_2MnTiO_6 - $6\cdot10^3$; $Sr_2Mn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ - 10^4; Sr_3MnTiO_7 - $4\cdot10^5$). Таким образом, мы наблюдаем зависимость величины диэлектрической проницаемости перовскитоподобных слоистых оксидов со структурой типа Раддлесдена-Поппера от количества октаэдрических слоев в элементарной ячейке. С одной стороны, в перовските их число равно ∞, в структуре типа K_2NiF_4 единичные слои октаэдров чередуются со слоями металл-кислород, образованных по типу каменной соли, а во втором гомологе ряда слоем каменной соли разделяются перовскитовые

блоки. Можно предположить, что в последнем случае вклад в анизотропию структуры вносят не только искажения координационных полиэдров, как это происходит в оксидах со структурой перовскита. В элементарную ячейку перовскита и первого гомолога ряда входят два типа координационных полиэдров, а структура второго гомолога представлена уже тремя типами многогранников, что увеличивает анизотропию структуры, и может создавать дополнительную межслоевую поляризацию.

Для оксида $Sr_2Mn_{0,5}Ti_{0,5}O_4$ исследованы барические зависимости электросопротивления, измеренного при постоянной разности потенциалов на ячейке и зависимости магнитосопротивления от квадрата индукции магнитного поля. При повышении давления электросопротивление $Sr_2Mn_{0.5}Ti_{0.5}O_4$ монотонно уменьшается как в отсутствии, так и в присутствии магнитного поля. При фиксированном давлении величина электросопротивления в присутствии магнитного поля меньше, чем в его отсутствии, т.е. наблюдается отрицательное магнитосопротивление (ОМС). Отрицательное магнитосопротивление растет по модулю при увеличении давления. При возрастании индукции магнитного поля, начиная с 0.3 Тл, при фиксированном значении индукции магнитного поля, чем больше давление, тем больше по модулю отрицательное магнитосопротивление. Полевые зависимости отрицательного магнитосопротивления, обусловленного разными механизмами рассеяния, имеют один и тот же вид: в слабых полях – квадратичная зависимость от индукции магнитного поля, в сильных – эффект имеет тенденцию к насыщению. В сложных немагнитных полупроводниках существенные изменения электрических свойств, например, переход от положительного магнитосопротивления к отрицательному при увеличении давления связывают с изменениями электронной структуры, появлением новых носителей. В исследуемом материале эффект ОМС может быть обусловлен малыми концентрациями и низкими подвижностями носителей заряда при атмосферном давлении. С увеличением давления может уменьшаться ширина энергетической щели, могут появляться новые носители заряда, изменяться их концентрация и подвижность, а также значительную роль могут играть эффекты, определяемые значительным увеличением числа дефектов и неоднородностей, индуцированных деформацией.

1. Chupakhina T.I., Melnikova N.V., Kadyrova N.I. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 3722-3729.

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Pr_2Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$

М.А. Шадрина, Е.Е. Соломахина, А.С. Урусова, В.А. Черепанов
УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

На протяжении двух последних десятилетий оксиды на основе фаз Радделсдена-Поппера A_2BO_4 со структурой K_2NiF_4 привлекают внимание множества исследователей. Эти оксиды обладают высокими значениями электропроводности благодаря наличию у данных оксидов смешанной ионно-электронной проводимости, что делает их пригодными для использования в качестве катода среднетемпературных ТОТЭ. Целью настоящей работы является определение области гомогенности твердого раствора $Pr_2Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$, изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и физико-химических свойств данного твердого раствора.

Оксиды $Pr_2Ni_{1-y}Co_yO_{4+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x=0.05$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. В качестве исходных материалов для синтеза сложных оксидов глицерин-нитратным способом использовали оксид празеодима Pr_6O_{11} (99.9%), предварительно прокаленный для удаления адсорбированной влаги и газов, металлический кобальт Co, полученный восстановлением из соответствующего оксида при 650°C в потоке водорода, четырехводный ацетат никеля (II) $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ квалификации «х.ч», азотную кислоту HNO_3 квалификации «ос.ч», глицерин $C_3H_5(OH)_3$ квалификации «ч.д.а».

Первым этапом синтеза было растворение навесок исходных компонентов: оксида празеодима, ацетата никеля и металлического кобальта при нагревании в азотной кислоте. Вторым этапом синтеза было добавление эквимолярного количества глицерина к полученному раствору и дальнейшее его выпаривание.

Следующий этап синтеза заключался в перетирании сухого остатка с добавлением этилового спирта и отжиге. Первый отжиг проводился при медленном нагреве с выдержкой в течение 12 часов при 1100°C. Дальнейший отжиг образца продолжался при температуре 1100°C в течение 72 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта. Заключительный этап отжига сопровождался закалкой образцов. Закалка образцов проводилась на массивной металлической пластине на воздухе с температуры 1100°C со скоростью охлаждения 500°/мин.

Аттестацию полученных оксидов осуществляли методом рентгеновской порошковой дифракции в CuK_{α}-излучении в интервале углов $2\Theta = 20°-90°$, шагом 0.016°.

Для определения температурной зависимости кислородной нестехиометрии использовали термический анализатор STA 409 PC. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определяли методами прямого восстановления в токе водорода и окислительно-восстановительного титрования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2019-1924).

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ $LaBO_3$

А.М. Шаламова, А.Ю. Сунцов
ИХТТ УРО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Многоэлементные сложные оксиды, называемые высокоэнтропийными, привлекают повышенное внимание исследователей в последние годы [1–4]. В большинстве случаев они представляют собой перовскитоподобные соединения, в которых одна из катионных подрешеток содержит пять или более катионов в эквимолярных соотношениях. Согласно литературным данным, введение в B-подрешетку катионов различной природы вызывает эффект самокоординации, сопровождаемый резким повышением энтропии смешения компонентов [1,3]. Кроме того, высокоэнтропийные соединения сочетают в себе и другие полезные функциональные характеристики, такие как высокая каталитическая активность за счет наличия нескольких окислительно-восстановительных пар переходных металлов [1,3,4]; улучшенные электротранспортные свойства вследствие пониженного поляризационного сопротивления [2,3] и др. Вышеописанные преимущества высокоэнтропийных соединений обуславливают их потенциал во многих областях применения, например, керамической промышленности, дизайне литиевых батарей и суперконденсаторов [1], или в создании активных компонентов твердооксидных топливных элементов [1–4].

В рамках данной работы высокоэнтропийные оксиды со структурой перовскита с общей формулой $LaBO_3$, где B – пять и менее 3d элементов в эквимолярной концентрации. Синтез был проведен по глицин-нитратной методике с финальной температурой отжига 1100°C в воздушной атмосфере. Аттестацию фазового состава проводили методом порошковой рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). Полнопрофильный анализ кристаллической структуры проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета FullProf Suite. Установлено, что полученные соединения кристаллизуются как в тригональной симметрии с пространственной группой *R*-3*c*, так и в орторомбической, соответствующей *Pbnm*. Данные кристаллографические группы являются характерными для высокоэнтропийных перовскитов схожего

состава, а также для простых перовскитов $LaBO_{3-\delta}$ (B = переходный металл) [1,3,4].

Для исследования кислородной нестехиометрии в условиях вариации температуры и парциального давления кислорода использовали методы термогравиметрии (Setaram) и кулонометрического титрования, схема установки приведена в работе [5]. Дополнительно, по результатам исследований были определены границы структурной устойчивости высокоэнтропийного оксида и построена модель дефектной структуры. Результаты моделирования и характера удаления кислорода из оксидов сопоставлены с изменением электропроводности и термоэдс на воздухе. Установлено, что концентрация слабосвязанного кислорода увеличивается с ростом содержания меди и никеля в образцах, что создаёт дополнительные электронные дефекты, ответственные за перенос заряда в оксидах. Показано, что термомеханические свойства высокоэнтропийной керамики напрямую коррелируют с характером удаления кислорода из оксидов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках НИОКТР АААА-А19-119110190048-7.

1. Han X., Yang Y., Fan Y. et al. // Ceramics Intern. 2021. V. 47. P. 17383–17390.
2. Q. Yang, G. Wang, H. Wu et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 872. P. 159633.
3. Dąbrowa J., Olszewska A., Falkenstein A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 24455–24468.
4. Nguyen T.X., Liao Y.C., Lin C.C. et al. // Adv. Funct. Mater. 2021. V. 31. P. 1–10.
5. Marshenya S.N., Politov B.V., Osinkin D.A. et al. // J. Alloys Compd. 2019. V. 779. P. 712–719.

ПРЕЦИЗИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ ИТТЕРБИЯ

В.М. Шахова, Ю.В. Ломачук, Д.А. Мальцев, Н.С. Мосягин, А.В. Титов

НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ, мкр. Орлова роща, д.1, Гатчина, Ленинградская обл., 188300

Химические соединения, содержащие f-элементы (лантаноиды и актиноиды) как периодически упорядоченные атомы в кристалле, используются во многих современных технологиях, в том числе для создания оптических и люминесцентных материалов, наиболее мощных постоянных магнитов и источников света, солнечных батарей и перспективных материалов для квантовых компьютеров. Их надежное теоретическое исследование на суб-нано (атомном) масштабе могло бы стать эффективным инструментом, позволяющим оперативно решать множество научных и практических задач. Однако теоретический потенциал непосредственного изучения кристаллов, содержащих лантаноиды, в настоящее время лимитируется возможностями современных квантовохимических методов, которые, как правило, ограничиваются теорией функционала плотности и нерелятивистскими подходами для описания периодических структур.

В лаборатории квантовой химии (ЛКХ, НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ) разработан комбинированный метод моделирования электронной структуры материалов с использованием «подстраиваемых под соединение» псевдопотенциалов (compound-tunable pseudopotentials, CTPP) и потенциалов внедрения (compound-tunable embedding potential, CTEP) [1-3]. Построение CTEP для заданного фрагмента кристалла осуществляется в три этапа. На первом этапе проводится расчет идеального кристалла с периодическими граничными условиями (программой CRYSTAL), точность которого, однако, ограничена невозможностью использовать атомные базисные наборы достаточного размера и прецизионные «универсальные small-core» варианты PP. На втором этапе строятся короткодействующие large-core CTPPs для заданного кристалла также с использованием CRYSTAL. На третьем этапе выполняются кластерные расчеты фрагмента кристалла и строится дальнодействующий кулоновский потенциал окружения как часть CTEP: вырезается фрагмент кристалла минимального размера (тяжелый атом и его ближайшее окружение), в пределах которого электронная плотность должна воспроизводиться с высокой точностью; атомы

ближнего окружения фрагмента кристалла описываются точечными зарядами и CTPPs (или псевдоатомами), чтобы учесть влияние уже «всего кристалла» (за вычетом атомов фрагмента) на заданный фрагмент. При этом предполагается, что релаксация окружения фрагмента кристалла пренебрежимо мала, и вся система с учетом псевдоатомов ближнего окружения в целом электронейтральна.

На примере исследования кристаллов с ионно-ковалентным типом связи и атомом лантаноида в периодической структуре (YbF_2, YbF_3, $YbCl_2$, $YbCl_3$) было показано, что подобный комбинированный метод позволяет добиваться следующих результатов:

1. В рамках периодических расчетов использование прецизионных псевдопотенциалов (small-core PP) и насыщенных базисных наборов практически невозможно. Следовательно, точность расчетов на данном этапе находится на уровне 0.1 эВ для энергетических характеристик, что и обусловленно данными приближениями.

2. Модель фрагмента кристалла, построенная с помощью метода CTEP с использованием CTPP, воспроизводит электронную плотность из периодических расчетов (см. Рис. 1), то есть практически не вносит дополнительные ошибки, кроме тех, что уже присутствуют в расчетах периодической структуры.

3. При кластерных вычислениях не возникает ограничений на псевдопотенциалы и базисные наборы, поэтому появляется возможность частично «исправить ошибки», возникшие на предыдущем этапе. В настоящей работе это показано в рамках анализа структурных параметров кристаллов и кластеров: было достигнуто улучшение в два раза для тех параметров, которые хуже всего воспроизводились в расчетах с CRYSTAL.

Независимым критерием проверки точности воспроизведения электронной плотности фрагмента кристалла был выбран анализ такого локализованного на атоме Yb свойства, как химических сдвиг линий рентгеновских эмиссионных спектров (ХС РЭС). Были вычислены ХС РЭС атома иттербия в кластерах с помощью двухшагового метода, разработанного в ЛКХ НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ [4]. Его суть состоит в том, что на первом шаге вычисляется электронная структура соединения в валентной области (с использованием приближения релятивистского псевдопотенциала для тяжелого атома) [5], а на втором шаге выполняется апостериорное восстановление волновых функций в остовой области исследуемого атома [6]. Полученные результаты ХС РЭС показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

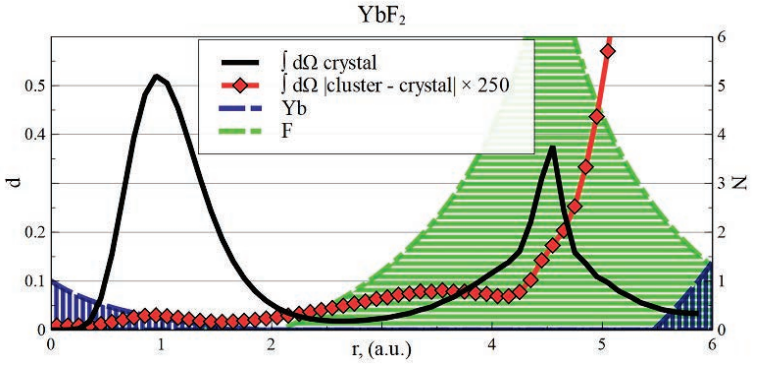


Рисунок 1. Радиальная зависимость усредненных по сферам абсолютных разностей электронных плотностей кристалла YbF_2 и соответствующего ему кластера, центрированная на атоме иттербия. Черная линия представляет радиальную зависимость усредненной по сферам общей плотности кристалла YbF_2. Красная линия с точками соответствуют усредненным по сферам абсолютным разностям электронных плотностей кластера относительно кристалла, умноженная на коэффициент 250. Заполненные пунктирные пики качественно представляют положение атомов фрагмента кристалла.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 20–13–00225. Мы благодарны Абаренкову И.В., Зайцевскому А.В., Скрипникову Л.В. за плодотворные дискуссии.

1. Lomachuk Yu.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 17922-17931.
2. Maltsev D.A. et al. // Phys. Rev. B. 2021. V. 103. P. 205105.
3. Shakhova V.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 19333-19345.
4. Lomachuk Yu.V., Titov A.V. // Phys. Rev. A. 2013. V. 88. P. 062511.
5. Mosyagin N.S. et al. // Rev. At. Mol. Phys. 2010. V. 1. P. 63-72.
6. Titov A.V. et al. // Progr. Theor. Chem. Phys. 2006. V. 15. P. 253–283.

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКТНЫХ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ МОНОКАРБИДОВ И МОНОНИТРИДОВ ТОРИЯ: РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

И.Р. Шеин
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620990, Россия

Методами первопринципной зонной теории установлены термодинамические функции (энтропия, изохорическая и изобарическая теплоемкость, свободная энергия, энергия Гиббса и др.) для комплектных и нестехиометрических монокарбидов и мононитридов тория. Расчеты выполнены с учетом спин-орбитальных взаимодействий (*SOC*) и псевдопотенциалов в форме проекционных присоединенных волн (*PAW*). Были использованы приближения Дебая, Эйнштейна и квазигармоническое приближение (*QHA*).

Для данных соединений так же определены температурные зависимости независимых коэффициентов упругости (C_{ij}), модулей Юнга, всестороннего сжатия и сдвига, соотношения Пуассона.

Полученные результаты сравниваются с имеющимися литературными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке гостемы № АААА – А19-119031890025-9.

МАГНИТНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ В $BaMn_2X_2$ (X= P, As): РАСЧЕТЫ ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

И.Р. Шеин[1], Н.С. Павлов[2,3], И.А. Некрасов[2,3]
[1] *ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская 91, Екатеринбург, 620990, Россия*
[2]*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[3]*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

Методами первопринципной зонной теории установлено наличие магнитных фазовых переходов при давлении в системах $BaMn_2X_2$ (X= P, As). Расчеты были произведены методами DFT GGA+U программой VASP. Для обоих соединений было обнаружено:

1. При P = 0 ГПа и T = 0 K эти соединения являются диэлектриками с антиферромагнитным упорядочением.

2. При P = 4.8 ГПа для $BaMn_2P_2$ и P = 12 ГПа для $BaMn_2As_2$ данные системы переходят из диэлектриков с антиферромагнитным упорядочением в металлы с антиферромагнитным упорядочением. Т.е. происходит исчезновение запрещенных щелей.

3. При P = 33 ГПа для $BaMn_2P_2$ и P = 76 ГПа для $BaMn_2As_2$ осуществляется переход из металлов с антиферромагнитным упорядочением в ферромагнитные металлы.

4. При P = 41 ГПа для $BaMn_2P_2$ и P = 101 ГПа для $BaMn_2As_2$ данные соединения переходят из ферромагнитных в немагнитные металлы (локальные магнитные моменты на атомах исчезают).

Полученные результаты обсуждаются.

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ, ЗАМЕЩЁННЫХ Eu, Sm, Nd

И.В. Шилин[1], З.А. Михайловская[1,2], О.А. Липина[3]
[1]*УрФУ, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002*
[2]*ИГГ УрО РАН, ул. Акад. Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620110*
[3]*ИХТТ, УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620041*

Современный уровень развития науки и техники требует использования материалов, обладающих строго определенными функциональными характеристиками. Шеелитоподобные материалы обладают широким рядом самых разнообразных функциональных характеристик. Так, среди них встречаются и диэлектрические материалы, и соединения с высокой электропроводностью, магнито-активные материалы, люминофоры, материалы для лазеров [1-2] и LED, катализаторы и фотокатализаторы и т.д. Шеелитоподобные материалы отличаются высокой стабильностью и разнообразием методов получения и формирования керамики, что позволяет варьировать их технологические характеристики.

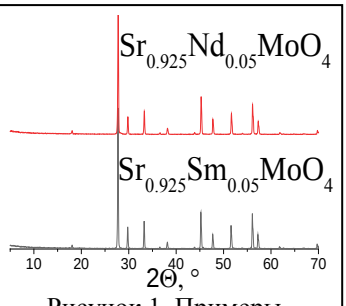


Рисунок 1. Примеры рентгенограмм однофазных образцов $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$

Для получения твёрдых растворов $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$ и $Ca_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$, где Ln=Sm, Eu, Nd (x=0.03, 0.05, 0.1, 0.2) использовали метод твердофазного синтеза, в интервале температур от 650 до 1050°C с шагом 100°C. Все полученные образцы аттестованы методом рентгенофазового анализа (см. Рис. 1).

Однофазные образцы кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр. $I\,4_1/a$). Видно уменьшение параметров элементарной ячейки и её сжатие, связанное с допированием лантаноидами, которые имеют меньший ионный радиус по сравнению со стронцием, а также наличием катионных вакансий. Аттестованы фотолюминесцентные свойства порошков полученных сложных оксидов. Для образцов, содержащих ионы Eu^{3+} на спектре эмиссии (Рис. 2) видны переходы как

с наименьшего по энергии верхнего состояния $^5D_0$, так и с состояния $^5D_1$ в видимой области света, что связано с определённой пространственной симметрии образцов. После исследования температурного гашения, установлено, что переходы с верхнего состояния $^5D_0$ меньше подвергаются температурному гашению, чем с состояния $^5D_1$.

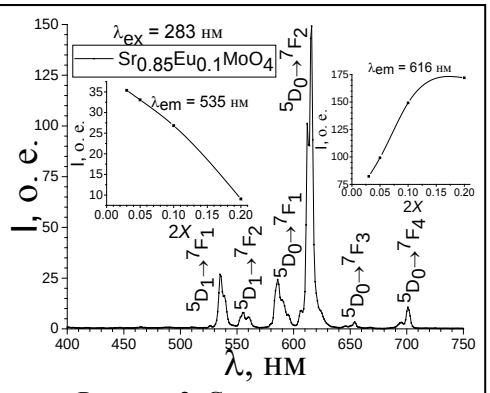


Рисунок 2. Спектр эмиссии $Sr_{0.85}Eu_{0.1}MoO_4$, графики по бокам показывают интенсивность пика от концентрации иона Eu^{3+}

Для образцов, содержащих ионы Sm^{3+} на спектре эмиссии видны переходы с наименьшего по энергии верхнего состояния $^4G_{5/2}$ в жёлто-красной области видимого света, а также на интервале 430–550 нм видно излучение от иона MoO_4^{2-}. На спектрах возбуждения видны пики соответствующие переходам с невозбуждённого состояния для ионов Eu^{3+} и Sm^{3+}, а также полоса переноса заряда иона MoO_4^{2-}. Для образцов, содержащих ионы Nd^{3+} на спектре эмиссии видны переходы с наименьшего по энергии верхнего состояния $^4F_{3/2}$ в инфракрасной области спектра. Были получены кривые затухания, по ним были найдены времена жизни флуоресцентного излучения для образцов, содержащих ионы Eu^{3+} и Sm^{3+}. Времена жизни уменьшаются с ростом концентрации лантаноидов.

На спектрах диффузионного рассеяния серий $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$ видны полосы поглощения, соответствующие переходам возбуждения для иона лантаноида. С помощью метода Кубелки-Мунка по спектрам определили ширину запрещенной зоны для каждого состава. Ширина запрещённой зоны уменьшается с повышением концентрации лантаноидов по сравнению с чистым $SrMoO_4$, наиболее сильное снижение видно у образцов с Eu.

Методом ТГ-ДТА показано, что образцы, содержащие наибольшее количество допанта, склонны к адсорбции воды и/или угекислого газа и иных летучих соединений, необратимо удаляемых путем прогрева до 450-600°С.

Общая электропроводность образцов исследована методом импедансной спектроскопии. Установлено, что для образцов состава $Sr_{1-3x}Ln_{2x}MoO_4$ годографы импеданса представляют собой полуокружность, исходящую из начала координат, что свойственно образцам высокоомной керамики. Электропроводность всех образцов уменьшается по сравнению с $SrMoO_4$, из-за снижения подвижности ионов кислорода из-за снижения объёма элементарной ячейки и допированием тяжёлых элементов – лантаноидов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №20-73-10048). ДТА-ТГ измерения выполнены в ЦКП «Геоаналитик» (развитие и дооснащение ЦКП осуществляется при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 075-15-2021-680).

1. Benzineb M., Chiker F., Khachai H. et al. // Optik. 2021. V. 238. P. 166714.
2. Yu H., Shi, X., Huang L. et al. // J. Lumin. 2020. V. 225. P. 117371.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ СКРИНИНГ УСТОЙЧИВЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОКСИДОВ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Р.А. Шишкин[1], А.А. Шишкин[2]
[1]*ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620049*
[2] *ООО «Таргем Геймз», ул. Сакко и Ванцетти, 102-211, Екатеринбург, 620014*

Высокоэнтропийная керамика (ВЭК) в последние годы стремительно развивается благодаря своим отличным физико-химическим свойствам: низкая теплопроводность, повышенные твёрдость, модуль упругости, термодинамическая стабильность, термостойкость и ингибирование роста зёрен при высоких температурах [1]. Вследствие чего ВЭК может применяться в таких направлениях, как теплозащитные материалы, термобарьерные, твёрдые и износостойкие покрытия, поглотители электромагнитных волн, материалы инертной матрицы для топлива в атомной энергетике и др. [2].

Особый интерес для предприятий реального сектора экономики в Российской Федерации представляют термобарьерные покрытия (ТБП), находящие своё применение в космо- и авиастроении, энергетической промышленности и автомобилестроении [3]. До недавнего времени считалось, что ВЭК может быть получена только при использовании катионов с одинаковыми зарядами, и только в 2021 году были получены данные, приведённые в работе [4], показавшие возможность использования комбинации катионов с различными зарядами. Таким образом, открылись огромные перспективы по получению новой ВЭК.

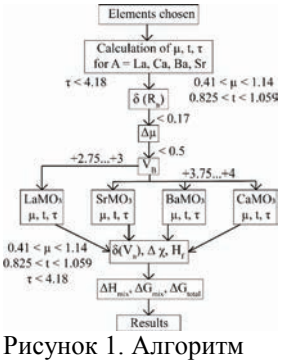


Рисунок 1. Алгоритм поиска новых ВЭК

Для всеобщего охвата и предсказания стабильности ВЭК на примере перовскитоподобной структуры с высокой энтропией в В-подрешётке был предложен алгоритм (Рис. 1). В первую очередь были отброшены элементы, которые не образуют одиночные перовскиты согласно структурным параметрам (t-фактор, новый Т-фактор, октаэдрический μ-фактор [5,6]. Под дополнительное сокращение попали степени окисления металлов, не

получаемые на воздухе и введено ограничение на неизменность степени окисления элемента в исходном оксиде и конечном высокоэнтропийном оксиде для упрощения термодинамических расчётов. Всего осталось 40 возможных элементов. Таким образом для каждого A-катиона существует 650 тысяч различных комбинаций высокоэнтропийных перовскитов. В представленном алгоритме были рассчитаны всевозможные комбинации высокоэнтропийных оксидов с La^{3+} и Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} в качестве A-катионов. Для дальнейшего уменьшения количества решений были введены ограничения по структурным параметрам [5,6], фактору R_b [4], представляющему стандартную девиацию размеров катионов в B-подрешётке и среднему заряду 5 металлов от +2.75 до +3 для A^{3+} и от +3.75 до +4 для A^{2+}. Термодинамические параметры для всех возможных ВЭК были рассчитаны согласно методике, подробно описанной в работе [7].

Небольшой разброс среднего заряда катионов в B-подрешётке, а также аккуратное ограничение по максимальной возможной девиации их размеров (примерно на уровне границы стабильности перовскитоподобной структуры, согласно экспериментальным и литературным данным) сделан для предсказания наиболее перспективных с точки физико-химических свойств соединений. На примере пирохлоров [8] показано, что увеличение разницы в размерах катионов в B-подрешётке и снижение количества кислородных вакансий приводит к снижению теплопроводности и повышению механических свойств ввиду максимально искажённой кристаллической решётке.

Всего, согласно предложенному алгоритму, было предсказано стабильными для A = Ca, Sr, Ba по 27-29 тысяч соединений и для A = La около 53 тысяч. График наиболее часто встречающихся элементов для разных A-катионов представлен на Рис. 2.

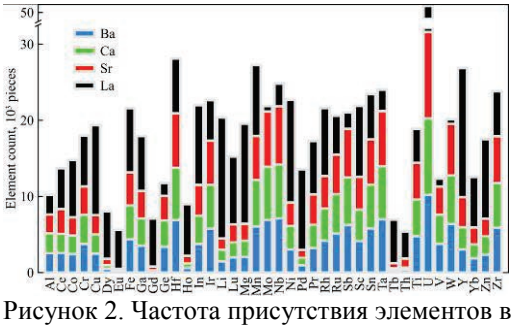


Рисунок 2. Частота присутствия элементов в рассчитанных соединениях

Интересный результат был получен для урансодержащих соединений, а именно, для всех рассматриваемых A-металлов U является

наиболее часто встречающимся металлом в B-подрешётке. Что открывает интересные перспективы по дальнейшему поиску применения обеднённого урана в промышленности. В то же время, торий, накапливание которого также является известной проблемой промышленности, встречается значительно реже и является одним из наиболее редких элементов для рассматриваемых ВЭК.

В результате структурных и термодинамических ограничений количество возможных высокоэнтропийных соединений было сокращено до 24 раз. Общее количество предсказанных стабильными соединений - 136387. Дальнейшая обработка полученных результатов позволит выбрать наиболее перспективные соединения как для прикладных, так и фундаментальных исследований в рамках различных отраслей науки и техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ (проект № МК-4058.2022.4).

1. Oses C., Toher C., Curtarolo S. // Nature Rev. 2020. V. 5. P. 295-309.
2. Xiang H., Xing Y., Dai F. et al. // J Adv. Ceramics. 2021. V. 10. P. 385-441.
3. Thakare J.G., Pandey C., Mahapatra M.M. et al. // Metals Mater. Intern. 2021. V. 27. P. 1947-1968.
4. Tang L., Li Z., Chen K. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 104. P. 1953-1958.
5. Filip M.R., Giustino F. // PNAS. 2018. V. 115. P. 5397-5402.
6. Bartel C.J., Sutton C., Goldsmith B.R. et al. // Sci. Adv. 2019. V. 5. P. eaav0693.
7. Banerjee R., Chatterjee S., Ranjan M. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2020. V. 8. P. 17022-17032.
8. Wright A.J., Luo J. // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 9812-9827.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА $Cu_{0.5}ZrSe_2$

А.С. Шкварин, А.И. Меренцов, М.С. Постников, А.Н. Титов
ИФМ УрО РАН

Исследования мультиферроиков вызвали огромный научный интерес к материалам, в которых одновременно с магнитным возникает сегнетоэлектрический порядок. Повышение температуры упорядочения и усиление взаимодействия между электрической и магнитной подсистемами могут сделать эти материалы перспективными для практического применения. Нами был обнаружен аналог мультиферроика $CuCrSe_2$ – $CuZrSe_2$, в котором медь распределена по тетраэдрическим позициям так же, как и в $CuCrX_2$. Структура такого материала аналогична структуре делафосита ($CuCrO_2$) и может быть описана как решетка, состоящая из слоев MX_2 (M = Cr, Zr; X = S, Se), интеркалированных медью. В низкотемпературной фазе $CuCrX_2$ отсутствует центр симметрии, и она демонстрирует сегнетоэлектрическое упорядочение. Основная проблема в том, что температура перехода довольно низкая — для $CuCrSe_2$ она составляет около 50 К. Предположительно температуру перехода можно повысить замещением в подрешетке Cr. Однако все предыдущие попытки, предпринятые в этом направлении, привели к потере самого ценного свойства - нецентросимметричности решетки. Причиной этого является перераспределение атомов Cu из тетраэдрических позиций в октаэдрические, расположенные в центре симметрии элементарной ячейки. Кристаллическая структура Cu_xZrSe_2 в свою очередь при концентрациях меди более 0.4 располагает атомы меди в тетраэдрических позициях. Ранее мы подробно исследовали электронную и кристаллическую структуру совместно с физическими свойствами системы Cu_xZrSe_2 в концентрационном диапазоне $0 \leq x \leq 0.3$ [1,2]. В данной работе мы исследуем электронную структуру соединения $Cu_{0.5}ZrSe_2$ методами XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), ResPES (resonant x-ray photoelectron spectroscopy) и XAS (x-ray absorption spectroscopy).

Спектры XPS, XAS и ResPES для монокристалла $Cu_{0.5}ZrSe_2$ получены на линии superESCA синхротрона Elettra (Триест, Италия). Все образцы были сколоты *in situ* в высоком вакууме при давлении ниже $1 \cdot 10^{-9}$ Торр. Энергии связи фотоэмиссии калибровали по уровню Ферми, измеренному на золотом эталоне. Спектры поглощения

получены в режиме полного выхода электронов (TEY) с энергетическим разрешением около 0.1 эВ.

Спектры остовных уровней показали хорошее качество монокристалла $Cu_{0.5}ZrSe_2$ и сколотой поверхности. Отсутствие дополнительных линий в спектрах остовных Se3d и Zr3d линий свидетельствует об однофазности изученного монокристаллла. Для остовных линий селена и циркония наблюдается сохранение формы линии и сдвиг около 0.55 эВ в сторону меньших энергий связи по сравнению с исходным $ZrSe_2$. Одинаковый по величине и направлению сдвиг может означать сдвиг уровня Ферми в результате переноса электронов с интеркалированных атомов меди на решетку $ZrSe_2$.

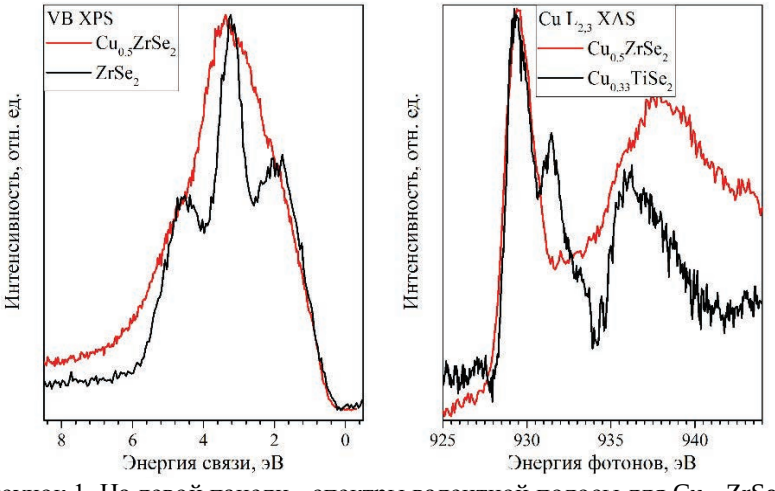


Рисунок 1. На левой панели - спектры валентной полосы для $Cu_{0.5}ZrSe_2$ и $ZrSe_2$, на правой – спектры поглощения меди для $Cu_{0.5}ZrSe_2$ и $Cu_{0.33}TiSe_2$.

Спектр валентной полосы (левая панель Рис. 1) значительно размывается, также наблюдается небольшое смещение спектра в сторону больших энергий. Оба этих эффекта обусловлены возникновением новых состояний, привнесенных атомами меди, в валентной полосе. Форма спектра поглощения меди меняется значительным образом. Пропадает часть пиков, характерных для атома меди в октаэдрическом положении в $Cu_{0.33}TiSe_2$. Это свидетельствует о тетраэдрической координации атома меди в $Cu_{0.5}ZrSe_2$.

Впервые выполнено исследование монокристаллического образца $Cu_{0.5}ZrSe_2$. Спектры валентной зоны и спектры остовных уровней демонстрируют изменение формы и энергетического положения, что, объясняется тетракоординацией атомов меди в $Cu_{0.5}ZrSe_2$. Показано, что при тетра-координации меди характер химической связи является ионным и связан с переносом заряда от меди на $ZrSe_2$. Не обнаружено следов Ti3d/Cu3d – гибридизации, характерной для химической связи интеркаланта с решёткой в случае окта-координации интеркаланта.

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

1. Shkvarin A.S. et al. // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. P. 8290–8304.
2. Shkvarin A.S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123, P. 410-416.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ $CuZrSe_2$

Е.Г. Шкварина, М.С. Постников, А.С. Шкварин, А.Н. Титов
ИФМ УрО РАН

Дихалькогениды переходных металлов являются широким классом материалов с различными фундаментальными и практически важными свойствами. Кристаллическая структура таких материалов позволяет внедрять в межслоевое пространство атомы и молекулы. Это в свою очередь приводит к еще большему увеличению возможностей изменить физические свойства исходного материала. Диселенид циркония, интеркалированный медью - $CuZrSe_2$ - является аналогом мультиферроика $CuCrSe_2$ с точки зрения кристаллической структуры. В $CuZrSe_2$ медь распределена по тетраэдрическим позициям так же, как и в $CuCrX_2$, с той разницей, что при комнатной температуре в $CuZrSe_2$ атомы меди распределены равномерно по обоим наборам тетраэдрических позиций, тогда как в $CuCrX_2$ отсутствует центр симметрии, и она склонна к сегнетоэлектрическому упорядочению.

В данной работе мы исследовали термическую устойчивость поликристаллической фазы в диапазоне 25-1000ºC. Поскольку эксперимент по нагреву лучше проводить с образцами, которые ранее не нагревались, синтез поликристаллической фазы $CuZrSe_2$ был выполнен при комнатной температуре, методика описана в работе [1]. Эксперимент по нагреву *in-situ* был выполнен на линии MCX синхротрона Elettra (Италия). Для этого поликристаллический образец помещался в тонкий кварцевый капилляр, из него откачивался воздух и закачивался аргон. Это позволило избежать окисления образца при высокой температуре, при этом нет пониженного давления, которое приведет к изменению состава по летучему при высокой температуре халькогену. Затем образец нагревали в печи [2]. Дифрактограммы были собраны на подвижной двумерной пластине, а затем объединены в одномерные порошковые картины с помощью программного обеспечения FIT2D [3]. Время нагрева при каждой температуре составляло от 30 минут для низких (до 150ºC) до 2 минут при высоких (более 850ºC) температур. Длинна волны составляла λ = 1.0332 Å (энергия падающего синхротронного излучения 12000 эВ).

На Рис. приведены все дифрактограммы, полученные в результате эксперимента. Съемка проводилась начиная с комнатной температуры, далее съемка проводилась каждые 25 градусов, максимальная

температура составляла 975ºС. Последняя съёмка выполнена при комнатной температуре после охлаждения образца.

Для уточнения фазового состава при различных температурах было выполнено полнопрофильное уточнение кристаллической структуры с помощью программного пакета GSAS (General Structure Analysis System) [4].

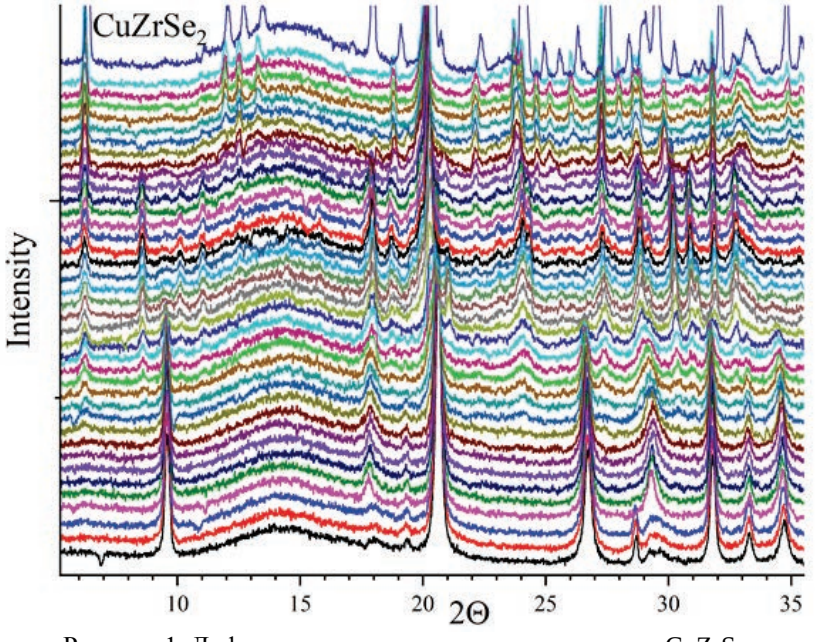


Рисунок 1. Дифрактограммы поликристаллического $CuZrSe_2$ полученные при нагреве in-situ. Нижняя дифрактограмма получена при комнатной темературе, далее 100ºС, далее через 25 градусов. Последняя дифрактограмма при комнатной температуре.

Полнопрофильное уточнение выполнено для 3 дифрактограмм – стартовая, 150ºС и 450ºС. Уточнение показало, что при комнатной температуре основная фаза это Cu_xZrSe_2 описывается пространственной группой P-3m1. Также наблюдаются небольшие пики не полностью растворившейся меди, что не удивительно при синтезе при комнатной температуре. При увеличении температуры до 150ºС пик меди пропадает, вместо него появляется пик Cu_2Se_3. Это приводит к

обеднению основной фазы медью и селеном. Дальнейший нагрев (до 450ºC) приводит дальнейшему обеднению основной фазы селеном появлению новых фаз: $ZrSe_3$ и CuSe. Появление трихалькогенида вместо дихалькогенида мы уже наблюдали ранее в системе Cu_xZrTe_2 [5]. Судя по дифрактограммам на рисунке выше, именно фаза $ZrSe_3$ становится превалирующей при высоких температурах. Однако опыт, полученный в результате работы с системой $CuxZrTe_2$ позволяет надеяться на решение этой проблемы путем закалок от высоких температур.

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

1. Shkvarina E.G. et al. // J. Chem. Phys. 2017. V. 147. P. 044712.
2. Riello P. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2013. V. 20. P. 194–196.
3. Hammersley A.P., Svensson S.O., Thompson A. // Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A. 1994. V. 346. P. 312–321.
4. Larson A.A., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS) // Los Alamos Natl. Lab. [Rep.]. 2004. P. Report LAUR 86-748.
5. Shkvarin A.S. et al. // J. Mol. Struct. 2020. V. 1205. P. 127644.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

М.В. Штенберг, Л.А. Неволина, О.Н. Королева, Н.М. Коробатова, В.А. Булатов
ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, тер. Ильменский заповедник, г. Миасс, Челябинская обл. 456317

Системы, содержащие бор в качестве одного из стеклообразователей, к настоящему времени получили обширное прикладное значение [1,2]. Так, боросиликатные стекла являются одной из форм иммобилизации радиоактивных отходов [3]. Большое количество экспериментальных работ посвящено изучению структуры матриц, их свойствам, проблемам химической устойчивости материалов под воздействием pH среды и PT-условий [4,5]. Присутствие оксида бора в стеклах приводит к снижению вязкости и температуры плавления, необходимые для образования стекла и его обработки, сохраняя при этом долговечность в заданных диапазонах состава. Добавление оксида бора к силикатному стеклу приводит к изменению его сетки. При взаимодействии оксида бора с оксидом-модификатором, координационное число атома бора может изменяться с 3 до 4, а также возможно образование немостиковых атомов кислорода. Вхождение оксида бора в структуру силикатного стекла приводит к перераспределению немостиковых атомов кислорода (NBO) среди кремнекислородных тетраэдров [6,7].

Образцы стекол системы K_2O-B_2O_3-SiO_2, синтезировали методом сплавления. Реактивы квалификации «хч» K_2CO_3, B_2O_3, SiO_2 прокаливали в сушильном шкафу, затем взвешивали в необходимых пропорциях и тщательно перемешивали в ступке. Полученную шихту сплавляли в платиновом тигле в муфельной печи при температурах от 1000 до 1200°C в зависимости от состава. Закалку осуществляли путем отливания расплава в металлическую форму.

Полученные образцы были измельчены в сапфировой ступке до размерности зерен <1 мм. Термическая обработка измельченных боросиликатных образцов производилась в муфельной печи на алундовых пластинках при температурах до 500°C в течение 24 часов с постепенным остыванием в печи. Спектры комбинационного рассеяния стекол получены на КР спектрометре Horiba iHR 320 с He-Ne лазером (632,8 нм) и микроскопом Olympus BX41, диапазон регистрации 100-2000 см-1. Для идентификации кристаллических фаз был выполнен

рентгенофазовый анализ порошка стекол до и после термической обработки на дифрактометре Shimadzu XRD-6000. Инфракрасные спектры поглощения были получены на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 ThermoScientific из таблеток KBr. Разрешение спектров 4 $см^{-1}$, диапазон 400-4000 $см^{-1}$.

Кристаллизационная способность боросиликатных стекол была оценена с помощью метода спектроскопии комбинационного рассеяния. Структура стекла 20B50Si после отжига при температуре 500°C не претерпела изменений. В спектре образца 30B40Si после термической обработки наблюдается основной кристаллизационный пик метасиликата калия K_2SiO_3. В случае образца 60B10Si уже на этапе закалки расплава имеет место его кристаллизации. Спектр образца 60B10Si, после термического воздействия, характеризуется наличием узких пиков, указывающих на кристаллизацию боратного соединения $KB_3O_5 \cdot 2H_2O$. Аморфной фазе соответствуют три, небольшие по интенсивности, полосы в области частот 1050-1150 $см^{-1}$, отвечающие колебаниям тетраэдров Q^3, различающихся своим окружением во второй координационной сферой. Данные колебательной спектроскопии дополняются результатами рентгеноструктурного анализа. Идентифицированы следующие кристаллические фазы в исследуемых образцах. В образце 60B10Si выявлены водные бораты $KBO_2 \cdot 1{,}33H_2O$, $KB_3O_5 \cdot 2H_2O$, метасиликат K_2SiO_3, дисиликат $K_2Si_2O_5$ и боросиликат $KBSi_2O_6$. В образце 30B40Si в небольшом количестве присутствуют метасиликат K_2SiO_3 и водный борат $KBO_2 \cdot 1{,}33H_2O$.

С практической точки зрения важным параметром боросиликатных стеклокерамических материалов является распределение и морфология кристаллической фазы. Микроскопическое исследование поверхности образцов, позволило определить размерность и форму кристаллов, образующихся в боросиликатном стекле исследованных составов. В стекле 30B40Si в результате термической обработки 500°C отмечается появление единичных кристаллов размером до 30-40 мкм, представленных метасиликатом калия K_2SiO_3, а также образуются дендритовидные сростки, вероятно представленные боратными соединениями. В стекле состава 60B10Si присутствует водный борат $KBO_2 \cdot 1{,}33H_2O$ в виде кристаллов игольчатой формы. Также встречаются кристаллы гексагональной формы размером около 3-5 мкм, представленные $KB_3O_5 \cdot 2H_2O$. В результате термического воздействия стекло почти полностью кристаллизуется с образованием указанных водных боратов, а также, в соответствии с результатами

рентгеноструктурного анализа, продуктами кристаллизации являются мета- и дисиликат калия и боросиликат $KBSi_2O_6$.

Эксперименты по термической обработке калиевых боросиликатных стекол показали, что их склонность к кристаллизации зависит от соотношения стеклообразующих оксидов в составе стекла. Боросиликатное стекло с содержанием оксида бора 60 мол.% характеризуются наибольшей степенью кристаллизации. При этом в исходном стекле отмечается максимальное количество триборатных структурных группировок и асимметричных боратных треугольников с немостиковым атомом кислорода. Изменение соотношения стеклообразующих оксидов в составе стекла приводит к изменению типа преобладающей кристаллической фазы. В стеклах с содержанием SiO_2 в количестве 40 мол.% образуется дисиликат калия и дендриты водного бората калия. При более высоком содержании оксида кремния, стекло не имеет следов кристаллизации. Структура стекла, содержащего 50 мол.% SiO_2, характеризуется высокой степенью полимеризации неупорядоченной сетки, способной вмещать модифицирующие элементы, исключая неконтролируемую кристаллизацию. Следовательно, стекла состава 20B50Si способны в большей мере связывать элементы, присутствующие в радиоактивных отходах, оставаясь устойчивыми при термическом воздействии.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005.

1. Yan T., Zhang W., Mao H. et al. // Int. J. Modern Phys. B. 2019. V. 33. P. 1950070.
2. Smedskjaer M.M., Youngman R.E., Mauro J.C. // Appl. Phys. A. 2014. V. 116. P. 491-504.
3. Ojovan M.I., Petrov V.A., Yudintsev S.V. // Sustainability. 2021. V. 13. P. 4117.
4. Matzke H., Vernaz E. // J. Nuclear Mater. 1993. V. 201. P. 295-309.
5. Corkhill C.L., Cassingham N.J., Heath P.G. et al. // Int. J. Appl. Glass Sci. 2013. V. 4. P. 341-356.
6. Koroleva O.N., Shabunina L.A., Bykov V.N // Glass Ceram. 2011. V. 67. P. 340-342.
7. Nevolina L.A., Koroleva O.N., Tyurnina N.G. et al. // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. P. 24-29.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ SnO_2/MnO_x ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Р.С. Эшмаков, М.Н. Румянцева
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 199991

Диоксид олова является наиболее широко используемым чувствительным материалом для полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Повышение чувствительности и селективности SnO_2 может быть достигнуто путем его химической модификации добавками переходных металлов и/или их оксидов, обладающих каталитической активностью в реакциях, происходящих с участием кислорода. Интерес представляет использование оксидов марганца в качестве модификаторов SnO_2 вследствие высокой каталитической активности соединений марганца в реакциях с участием кислорода и его соединений, однако сенсорные свойства композитов SnO_2/MnO_x изучены недостаточно.

В настоящей работе исследовано влияние марганца на сенсорные свойства композитов SnO_2/MnO_x, синтезированных из различных прекурсоров ($Mn(C_5H_7O_2)_3$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn(CH_3COO)_2$, $KMnO_4/Mn(NO_3)_2$) методами пропитки с последующим отжигом или осаждения MnO_x в суспензии SnO_2. Методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей электронной микроскопии определен фазовый состав и оценены размеры кристаллических зерен SnO_2. Методом рентгенофлуоресцентного анализа полного внешнего отражения установлены соотношения Sn:Mn и распределение марганца в полученных композитах. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термопрограммируемого восстановления водородом выявлены различия в концентрации хемосорбированного кислорода на поверхности чистого SnO_2 и композитов SnO_2/MnO_x. Парамагнитные активные центры материалов исследованы методом спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Показано, что в нанокомпозитах SnO_2/MnO_x марганец распределен между поверхностью и объемом кристаллических зерен SnO_2, причем в степени окисления +4 формирует поверхностную сегрегацию MnO_x, а в форме Mn^{3+} образует дефекты замещения в структуре SnO_2. Поверхностная сегрегация MnO_x приводит к увеличению количества хемосорбированного кислорода в форме супероксид-ионов.

Сенсорные свойства композитов исследованы по отношению к газам CO, NO, NH_3, CH_4, CH_3OH, H_2S в концентрациях от единиц до десятков м.д. в сухом воздухе. Определены температурные зависимости сенсорного сигнала для указанных газов и концентрационные зависимости сигнала для CO, NO и H_2S. Установлено, что модификация диоксида олова MnO_x улучшает сенсорный отклик материала к газам-восстановителям, в случае NO также меняется характер аналитического сигнала. Способ получения композита оказывает меньшее влияние на сенсорные свойства SnO_2.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТОВ С МИСФИТОПОДОБНОЙ И ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

М.В. Юрченко[1,2], Е.С. Тропин[3], Е.П. Антонова[2,4], А.Ю. Сунцов[1]
[1]Институт химии твердого тела УрО РАН,
620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91
[2]Уральский федеральный университет,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[3]Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18
[4]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Сложные кобальтсодержащие оксиды в настоящее время считаются одними из наиболее перспективных соединений для создания каталитически активных электродных материалов твердооксидных топливных элементов и электролизеров. Среди широкого класса объектов, представленных в литературе, особое внимание привлекают перовскитоподобные кобальтиты с общей формулой $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln – лантаноид) и соединения со структурой типа мисфита $Ca_3Co_4O_9$ (CCO) Отличительной чертой последних являются низкие значения коэффициентов термического расширения (КТР), нетипичные для кобальтсодержащих оксидов. В то же время двойные кобальтиты со структурой перовскита, в частности $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ (PBCO), обладая повышенной электропроводностью и электрохимической активностью, демонстрируют чрезвычайно высокие величины КТР, что ограничивает их применение в реальных устройствах. В этой связи представляет интерес изучение композитных материалов на основе CCO и PBCO, как высокоактивных катодных материалов для ТОТЭ с хорошей адгезией к твердотельным электролитам. Исходя из этого, в качестве основных объектов исследования были выбраны композитные материалы с различными весовыми соотношениями компонентов CCO/PBCO.

Синтез оксидов проводили глицерин-нитратным методом. В качестве исходных реактивов использовали сухие $CaCO_3$, Co, Pr_6O_{11}, $BaCO_3$. Рассчитанные навески растворяли в 4.5 М азотной кислоте, после чего добавляли в раствор нитратов глицерин. Полученный раствор выпаривали до образования вязкого геля, который при дальнейшем нагревании воспламенялся с образованием

мелкодисперсного порошка. Полученный полупродукт прессовали в брикеты и прокаливали при температуре 900°C ($Ca_3Co_4O_{9\pm\delta}$) или 1100°C ($PrBaCo_2O_{6-\delta}$). Контроль фазового состава индивидуальных фаз и композитов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Композиты получали путем смешения ССО и PBCO в различных пропорциях (10/90, 30/70, 50/50, 70/30 вес.% PBCO/ССО) в агатовой ступке в среде этилового спирта. Для испытаний на химическую совместимость полученные смеси прессовали в брикеты, отжигали в течение 12 часов при температуре 900°C с последующим проведением фазового анализа. Электрохимическую активность электродов исследовали методом импедансной спектросокопии (Элинс, Россия) на симметричных электрохимических ячейках с несущим $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC) электролитом. Для изготовления ячеек электродные пасты, изготовленные путем смешивания порошков оксидов с органическим связующим, наносили на электролитные подложки с последующим припеканием при 900°C в течение 2 часов. Исследования проводили в температурном интервале 600-800°C в воздушной атмосфере. Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот 10^5-0.1 Гц при амплитуде переменного напряжения 10 мВ.

В ходе выполнения работы были проведены исследования термомеханических, электротранспортных, электрохимических и микроструктурных свойств полученных композитов. Показано, что фазы ССО и PBCO химически не взаимодействуют, а даже малые добавки ССО в PBCO позволяют существенно снизить КТР катодного материала до $17\cdot10^{-6}$ K^{-1} и сохранить высокие значения электропроводности более 100 См/см. Изучение микроструктуры полученных ячеек на несущем SDC электролите подтвердило хорошую адгезию катодов и их достаточно высокую пористость. Наибольшую электрохимическую активность проявляет композит состава 70/30 PBCO/ССО с величиной поляризационного сопротивления 0.024 Ом/см^2 при 800°C, что свидетельствует о высоких перспективах исследуемых композитов для дальнейших испытаний.

Работа выполнена в рамках реализации программ ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119110190048-7 и ИВТЭ УрО РАН № 122020100324-3.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТА ИТТРИЯ-БАРИЯ

Р.Е. Яговитин, Д.С. Цветков, И.Л. Иванов, Д.А. Малышкин, В.В. Середа, А.Ю. Зуев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002

Двойные перовскиты состава $RBaCo_2O_{6-\delta}$, где R – редкоземельный металл, являются перспективными материалами для создания катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). На сегодняшний день наиболее тщательно изучены свойства сложных оксидов, содержащих редкоземельные металлы цериевой подгруппы. В частности, показано, что оксиды с R = Pr, Nd и Gd в условиях работы среднетемпературных ТОТЭ способны взаимодействовать с некоторыми твердооксидными электролитными материалами [1]. Малая изученность свойств оксидов $RBaCo_2O_{6-\delta}$ с металлами иттриевой подгруппы не позволяет провести анализ их химической совместимости с различными твердыми электролитами. Настоящая работа посвящена изучению термодинамических свойств кобальтита иттрия-бария $YBaCo_2O_{6-\delta}$ и анализу возможности его использования в качестве катодного материала ТОТЭ.

Образец $YBaCo_2O_{6-\delta}$ был получен методом классического твердофазного синтеза. Изучение фазового состава продукта синтеза проводилось методом дифракции рентгеновского излучения. Показано, что синтезированный образец является однофазным. Содержание кислорода в кобальтите иттрия-бария при температурах T = 300 – 500ºC и парциальных давлениях кислорода в атмосфере $\lg(pO_2 / \text{атм}) = -0.68 \div -2.12$ было определено методом термогравиметрического анализа и методом проточного реактора. Стандартная энтальпия образования кобальтита иттрия-бария при 298 K $\Delta_f H^0_{298}(YBaCo_2O_{6-\delta(S)})$ была определена методом калориметрии растворения. В ходе экспериментов были определены стандартные энтальпии растворения металлического иттрия, карбоната бария, кристаллогидрата хлорида кобальта и образцов кобальтита иттрия-бария с разным содержанием кислорода в 4 М соляной кислоте с добавкой дигидрохлорида гидразина.

Для описания экспериментальной зависимости $\delta = \delta(T, pO_2)$ была предложена модель дефектной структуры $YBaCo_2O_{6-\delta}$, базирующаяся на квазихимической реакции выделения кислорода из решетки оксида,

реакции диспропорционирования атомов Co^{3+} и реакции кластерообразования атомов иттрия с вакансиями атомов кислорода. С привлечением данных работы [2] по кислородной нестехиометрии $YBaCo_2O_{6-\delta}$ в области температур T = 900 – 1050ºC была проведена верификация модели дефектной структуры. Результаты верификации модели представлены на Рис. 1.

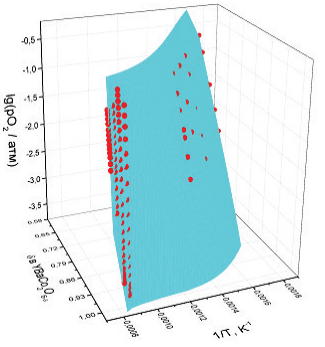


Рисунок 1. Результаты моделирования и экспериментальные данные.

Выяснено, что зависимость $\Delta_f H^0_{298}(YBaCo_2O_{6-\delta(S)}) = f(\delta)$ является линейной в области 0.60 ≤ д ≤ 0.98. Угловой коэффициент данной зависимости близок к величине стандартной энтальпии квазихимической реакции выделения кислорода из решетки оксида, определенной в рамках модели дефектной структуры. Показано, что зависимость $\Delta_f H^0_{298}(YBaCo_2O_{6-\delta(S)}) = f(\delta)$ может быть описана при помощи модели дефектной структуры. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных представлено на Рис. 2. Хорошее согласие между расчетными и экспериментальным данными свидетельствует о корректности предложенной модели дефектной структуры.

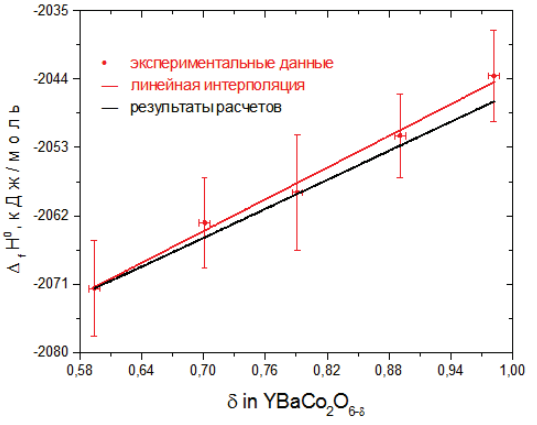


Рисунок 2. Экспериментальная и расчетная зависимость

$$\Delta_f H^0_{298}(YBaCo_2O_{6-\delta(S)}) = f(\delta).$$

Результаты определения стандартной энтальпии образования $YBaCo_2O_{6-д}$ были использованы для анализа химической совместимости сложного оксида с ZrO_2 и CeO_2, являющимися основой известных электролитных материалов, а также с углекислым газом и парами воды в температурном интервале T = 300 – 800єC. Выяснено, что при pO_2 = 0.21 атм кобальтит иттрия-бария способен взаимодействовать с ZrO_2 и CeO_2 во всем температурном интервале. Данный факт накладывает определенные ограничения на возможность использования $YBaCo_2O_{6-д}$ в качестве катодного материала.

1. Цветков Д.С. Кристаллическая структура, термодинамика образования и разупорядочения сложных оксидов $RBaCo_{2-x}M_xO_{6-д}$ (R=Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho; M=Mn, Fe, Cu) со структурой двойного перовскита : дис. … д-ра хим. наук : 02.00.04 // Екатеринбург. 2020. 230 с.

2. Sednev-Lugovets A.L., Tsvetkov D.S., Sereda V.V. et al. // Thermochim. Acta. 2021. V. 698. P. 178886.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{50} И C_{60} ПРИ НАГРЕВАНИИ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

Л.В. Якупова, Н.М. Барбин, Д.И. Терентьев
Уральский институт ГПС МЧС России,
ул. Мира, 22, Екатеринбург, 620062

Среди ряда фуллеренов весьма популяризирован фуллерен C_{60} которому нашли применение во многих областях производства, одной из отличительных особенностей данной наночастицы является высокая термостабильность. В отличии от фуллерена C_{60} литературные данные о свойствах других фуллеренов, таких как C_{28}, C_{32}, C_{44}, C_{50} и т.д. существуют в очень малом объеме.

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ). Использование термодинамического моделирования позволяет количественно моделировать и прогнозировать состав и свойства систем в широком диапазоне температур и давлений с учетом химических и фазовых превращений [1].

Целью программной системы TERRA является определение состава фаз и характеристик равновесного состояния произвольных систем. Расчеты состава фаз и характеристик осуществляются с использованием справочной базы данных. Основу этой базы данных составляют сведения из систематизированных справочных руководств [2-3].

В данном исследовании предложен метод термодинамического моделирования процесса нагревания фуллеренов C_{50} и C_{60} в среде азота при атмосферном давлении 0,1 МПа при соотношении 1:2 углерода к азоту.

В системе C_{50}-N_2 конденсированная фаза содержит: конденсированный фуллерен $C_{50(C)}$, пары C, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_{28}, C_{32}, C_{44}, C_{50} и газ N_2.

В системе C_{60}-N_2 конденсированная фаза содержит: конденсированный фуллерен $C_{60(C)}$, пары C, C_2, C_3, C_4, C_5, C_6, C_7, C_{28}, C_{32}, C_{44}, C_{50}, C_{56}, C_{60} и газ N_2.

На Рис. 1 представлены балансы углеродных соединений в системах C_{50}-N_2 и C_{60}-N_2. В системах C_{50}-N_2 и C_{60}-N_2 протекающие реакции можно разбить на четыре процесса, которые представлены в Табл 1.

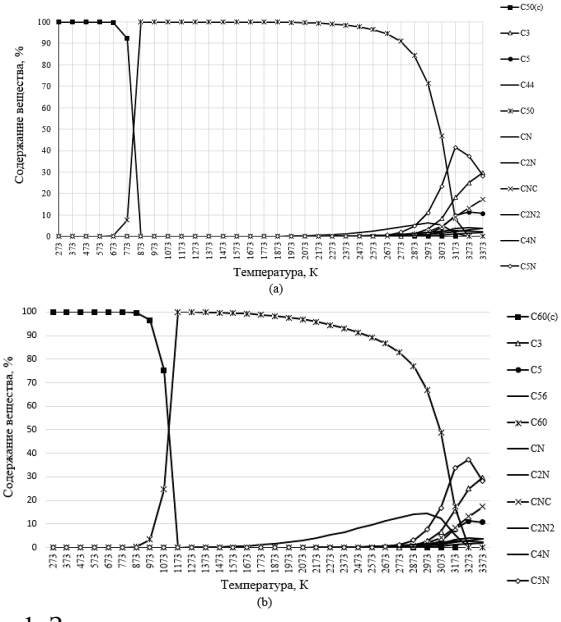


Рисунок 1. Зависимость содержания углеродных соединений в системах C_{50}-N_2 (a) и C_{60}-N_2 (b) от температуры.

Проводя сравнительный термодинамический анализ поведения фуллеренов C_{50} и C_{60} при нагревании в среде азота при атмосферном давлении можно сделать следующие выводы:

1. Природа поведения рассматриваемых фуллеренов при нагревании аналогична. В системах протекают одинаковые процессы.
2. емпературный интервал стабильности конденсированного фуллерена $C_{60(C)}$ (273 - 673 К) больше чем у конденсированного фуллерена $C_{50(C)}$ (273 - 573 К), что говорит об увеличении термической устойчивости конденсированной фазы с ростом атомов углерода в молекуле.
3. Химические реакции, происходящие в газовой фазе для обеих систем одинаковые, также можно отметить и идентичные температурные промежутки протекания данных реакций.
4. Период термической деструкции для фуллеренов C_{50} и C_{60} в газовой фазе в рассматриваемых системах отличается, для C_{50}-N_2 составляет 1373-3273 К, для C_{60}-N_2 – 1073-3273 К, из этого можно сделать вывод о низкой термической устойчивости фуллерена C_{60} в сравнении с C_{50} в данной фазе.

Представленное исследование продолжает цикл работ по изучению термических свойств фуллеренов в атмосфере азота [4-7].

Таблица 1. Термические процессы в системах C_{50}-N_2 и C_{60}-N_2.

№ п/п	Процесс*	Реакции в системе C_{50}-N_2	Температурный интервал протекания реакции (К)	Реакция в системе C_{60}-N_2	Температурный интервал протекания реакции (К)
1	I	$C_{50(c)} \rightarrow C_{50}$	573 – 873	$C_{60(c)} \rightarrow C_{60}$	673 – 1173
2	II	$22C_{50} \rightarrow 25C_{44}$	1373 – 2973	$14C_{60} \rightarrow 15C_{56}$	1073 – 3073
3		–	–	$5C_{60} \rightarrow 6C_{50}$	1773 – 3073
4		$3C_{50} \rightarrow 50C_3$	2373 – 3273	$C_{60} \rightarrow 20C_3$	2373 - 3273
5		$C_{50} \rightarrow 10C_5$	2473 – 3273	$C_{60} \rightarrow 12C_5$	2473 – 3273
6	III	$C_{50} + 25N_2 \rightarrow 25C_2N_2$	1673 – 3173	$C_{60} + 30N_2 \rightarrow 30C_2N_2$	1673 – 3173
7		$C_{50} + 5N_2 \rightarrow 10C_5N$	2173– 3173	$C_{60} + 6N_2 \rightarrow 12C_5N$	2273– 3273
8		$C_{50} + 25N_2 \rightarrow 50CN$	2173 – 3273	$C_{60} + 30N_2 \rightarrow 60CN$	2173 – 3273
9		$2C_{50}+25N_2 \rightarrow 50CNC$	2273 – 3273	$C_{60}+15N_2 \rightarrow 30CNC$	2273 – 3273
10		$4C_{50}+25N_2 \rightarrow 50C_4N$	2373 – 3273	$2C_{60}+15N_2 \rightarrow 30C_4N$	2373 – 3273
11		$2C_{50} + 25N_2 \rightarrow 50C_2N$	2373 – 3273	$C_{60} + 15N_2 \rightarrow 30C_2N$	2373 – 3273
12	IV	$C_5N \rightarrow CNC + C_3$	3273 – 3373	$C_5N \rightarrow CNC + C_3$	3273 – 3373

* I – сублимация с термической диссоциацией; II - диссоциация в газовой фазе; III - химические реакции, протекающие в газовой фазе; IV – реакции диссоциации и молизации в газовой фазе.

1. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М. Металлургия. 1994. 352 с.

2. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. // ЖФХ. 2002. Т. 76. №2. С. 217-220.

3. Гурвич Л.В., Вейц И.В. Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 томах. М. Наука. 1982.

4. Барбин Н.М., Якупова Л.В., Терентьев Д.И. и др. // Нанофизика и Наноматериалы. Сборник научных трудов Международного семинара. 2020. С. 42-47.

5. Barbin N.M., Yakupova L.V., Terent'ev D.I., Kuanyshev V.T. // J. Phys. Conf. Series. 2020. P. 1688.

6. Barbin N.M., Yakupova L.V., Terent'ev D.I., Kuanyshev V.T. // J. Phys. Conf. Series. 2020. P. 1675.

7. Barbin N.M., Yakupova L.V., Terentev D.I., Kuanyshev V.T. // Mater. Sci. Forum. 2021. V. 1040. P. 15-20.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ И $Ba_2Gd_{2-x}Sm_xGe_4O_{13}$

О.А. Липина, А.В. Чванова, Л.Л. Сурат, А.Н. Еняшин,
А.Ю. Чуфаров, А.П. Тютюнник, В.Г. Зубков
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620108

Eu^{3+} и Sm^{3+} являются широко используемыми редкоземельными ионами для создания люминофоров красного свечения [1]. Богатая структура энергетических уровней ионов позволяет осуществлять возбуждение допированных ими соединений как ультрафиолетовым излучением, так и излучением с λ_{ex} = 465 нм (в случае Eu^{3+}), либо 406 нм (в случае Sm^{3+}). В литературе представлены многочисленные данные по оптическим свойствам соединений, активированных данными ионами, особое место среди них занимают фазы на основе германатов [2–5].

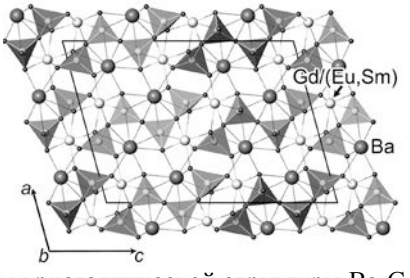


Рисунок 1. Проекция кристаллической структуры $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ и $Ba_2Gd_{2-x}Sm_xGe_4O_{13}$ на плоскость (010).

В настоящей работе впервые изучены кристаллическая структура и люминесцентные свойства $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ и $Ba_2Gd_{2-x}Sm_xGe_4O_{13}$, полученных твердофазным методом. По результатам рентгенографических исследований установлено, что все образцы кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр.гр. *C*2/*c*, Z = 4) и относятся к немногочисленному классу неорганических соединений, в структуре которых присутствуют зигзагообразные анионы $[Ge_4O_{13}]^{10-}$ (Рис. 1). Результаты DFT расчетов подтвердили, что данная модификация является термодинамически устойчивой при комнатной температуре. При увеличении степени допирования происходит закономерное увеличение

кристаллографических параметров вследствие замещения ионов Gd^{3+} ионами Eu^{3+} и Sm^{3+} с большими кристаллическими радиусами.

Под действием УФ излучения $Ba_2Gd_{2-x}Eu_xGe_4O_{13}$ и $Ba_2Gd_{2-x}Sm_xGe_4O_{13}$ люминесцируют в области 300−730 нм (Рис. 2). Спектры содержат широкую полосу с максимумом при 313 нм, соответствующую переходу $^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионах Gd^{3+}, а также линии в видимой области спектра, связанные с переходами из возбужденного $^5D_0$ состояния ионов Eu^{3+}, либо $^4G_{5/2}$ состояния ионов Sm^{3+}. Максимум интенсивности люминесценции наблюдается для составов $Ba_2Gd_{1.4}Eu_{0.6}Ge_4O_{13}$ и $Ba_2Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge_4O_{13}$, для которых дополнительно изучена термическая стабильность оптических характеристик в интервале 298−498 К, измерены координаты цветности, рассчитаны коррелированная цветовая температура и чистота цвета.

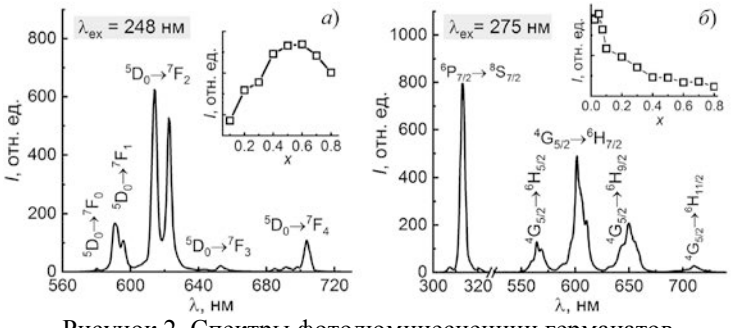


Рисунок 2. Спектры фотолюминесценции германатов $Ba_2Gd_{1.4}Eu_{0.6}Ge_4O_{13}$ (*а*) и $Ba_2Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge_4O_{13}$ (*б*).

Возможность эффективного возбуждения $Ba_2Gd_{1.4}Eu_{0.6}Ge_4O_{13}$ и $Ba_2Gd_{1.95}Sm_{0.05}Ge_4O_{13}$ коротковолновым ультрафиолетовым излучением делает их привлекательными материалами для светодиодов с UV-C полупроводниковым чипом из AlN, демонстрирующим высокую интенсивность излучения и линейность ватт-амперных характеристик [6].

Работа выполнена в рамках гос. задания ИХТТ УрО РАН, тема АААА-А19-119031890025-9.

1. Li J., Yan J., Wen D. et al. // J. Mater. Chem. C. 2016. V. 4. P. 8611.
2. Ma Y., Tang S., Ji C. et al. // J. Lumin. 2022. V. 242. P. 118530.
3. Ji C., Huang Z., Tian X. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 825. P. 154176.
4. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Yu. et al. // Dalton Trans. 2021. V. 50. P. 10935.
5. Lipina O.A., Surat L.L., Baklanova Ya.V. et al. // New J. Chem. 2020. V. 44. P. 16400.
6. Li Y., Dvořák M., Nesterenko P.N. et al. // Sens. Actuators B. 2018. V. 255. P. 1238.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСАГОНАЛЬНОГО ФЕРРИТА $CaBaFe_4O_{7+d}$ (d=0.06) КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.И. Туркин, А.Ю. Сунцов
ИХТТ УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990

Оксиды $CaBaM_4O_7$ (M = Co, Fe) со структурой сведенборгита привлекают существенное внимание исследователей на протяжении последнего десятилетия как удобные модельные объекты для изучения нетривиальных магнитных состояний. Среди данного семейства соединений, большой интерес представляет феррит $CaBaFe_4O_7$ ввиду наибольших для данных оксидов температур магнитного упорядочения (T_C=270 K) и выраженного магнитоэлектрического эффекта (ΔP=850 μСм/м^2) [1]. Материалы с подобными свойствами представляют существенный интерес для электронной техники, например, на их основе возможно создание высокочувствительных датчиков тока и магнитных полей, новых типов энергонезависимой памяти, логических элементов спинтроники и др.

Магнитная структура феррита $CaBaFe_4O_7$ отличается высокой чувствительностью к средней степени окисления переходного металла. Ионы Fe^{2+} могут легко окисляться до Fe^{3+} что приводит к разрушению гексагональной структуры сведенборгита и формированию тригональной фазы $CaBaFe_4O_8$ [2, 3]. Известные способы получения гексагонального феррита $CaBaFe_4O_7$ с близкой к комнатной температурой магнитного упорядочения включают термообработку в глубоком вакууме или в атмосфере высокочистых инертных газов.

В данной работе впервые предложен способ получения феррита $CaBaFe_4O_{7+\delta}$ методом карботермического восстановления тригональной фазы $CaBaFe_4O_8$ со структурой сведенборгита и минимальным значением кислородного индекса (7+δ). Была проведена оценка оптимальных условий процесса. Показано что карботермическая обработка при температурах 850-950°C приводит к получению однофазного материала без видимых следов исходной тригональной структуры (Рис. 1). Оценка кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции показала, что финальный продукт $CaBaFe_4O_{7+\delta}$ характеризуется высокой степенью орторомбического искажения решетки сведенборгита, что характерно для оксидов $CaBaM_4O_7$ (M=Co, Fe) с минимальными значениями кислородного индекса. Методом термогравиметрии показано, что кислородный индекс полученного таким образом феррита составил (7+δ)=7.07 (Рис.

2а). Анализ поверхности образца с применением метода энергодисперсионной спектроскопии показал хорошее соответствие химического состава полученного образца теоретическому (Рис. 2б).

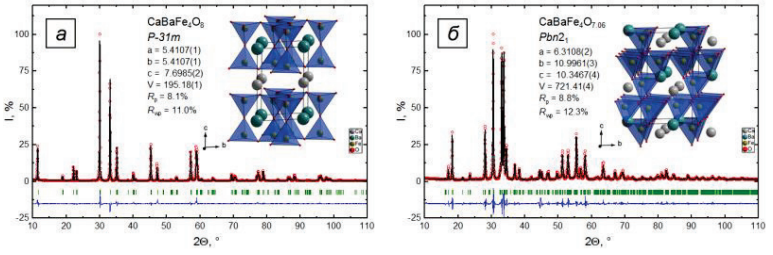


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов $CaBaFe_4O_8$ (а) и $CaBaFe_4O_{7.07}$ (б)

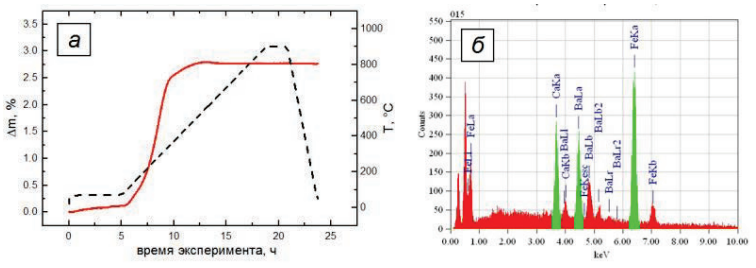


Рисунок 2. (а) Термограмма окисления образца $CaBaFe_4O_{7+\delta}$, полученная в токе кислорода, (б) типичный спектр энерго-дисперсионного анализа поверхности образца $CaBaFe_4O_{7+\delta}$

1. Kocsis V., Tokunaga Y., Bordacs S. et al. // Phys. Rev. B. 2016. V. 93. P. 014444.
2. Sarkar T., Duffort V., Pralong V. et al. // Phys. Rev. B. 2011. V. 83. P. 094409.
3. Perry R.S., Kurebayashi H., Gibbs A. et al. // Phys. Rev. Mater. 2018. V. 2. P. 054403.

ВОДОРОДНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И МЕХАНОХИМИЯ ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Б.П. Тарасов
ФИЦ ПХФиМХ РАН, просп. Акад. Семенова, 1, Черноголовка, 142432

Важнейшей проблемой водородной энергетики является создание конструкционных и функциональных материалов, удовлетворяющих жестким требованиям техники безопасности из-за высокой проницаемости, реакционной способности и взрывоопасности водорода.

Конструкционные материалы на основе сталей и сплавов под действием водорода могут охрупчиваться и растрескиваться, что приводит к их разрушению – т.н. «водородная болезнь». Одна из причин такого явления связана с тем, что водород может попадать в расплав и оставаться в нем после затвердевания, а также при сварке, гальванизации, коррозии и т.д. При рекомбинации атомарного водорода в молекулы на дислокациях и в порах может происходить резкое возрастание давления, что приводит к зарождению трещин и охрупчиванию сплава. Другая причина водородного разрушения связана с тем, что во многих сплавах присутствуют кислород или оксиды металлов. При их взаимодействии с водородом образуется вода, которая накапливается в порах и постепенно разрушает конструкционный материал. Некоторые сплавы в своем составе содержат углерод в виде карбидов, образующих под действием водорода метан, накопление которого может привести к потере функциональных свойств материала. Еще одна возможная причина разрушения сплавов связана с наличием металлов, способных образовать гидриды при взаимодействии с водородом, например, легирующие добавки типа Ti, Zr, V, Nb. Образование гидридов сопровождается увеличением элементарной ячейки, что приводит к растрескиванию и диспергированию материала (Рис. 1).

Основными методами борьбы с «водородной болезнью» конструкционных материалов являются: выбор водород-нейтрального состава, строгое соблюдение технологических режимов, регулярное обследование оборудования и трубопроводов в ходе эксплуатации в водородной среде.

Основным трендом производства водорода для водородной энергетики является электролиз воды с использованием электроэнергии из «неуглеродных» источников: ВИЭ, АЭС, ГЭС и т.д., а получения энергии – окисление водорода в топливных элементах. Одной из

главных проблем является организация безопасного хранения и транспортировки водорода, из-за чего иногда выгоднее для уменьшения энергозатрат производить и использовать водород в одном месте.

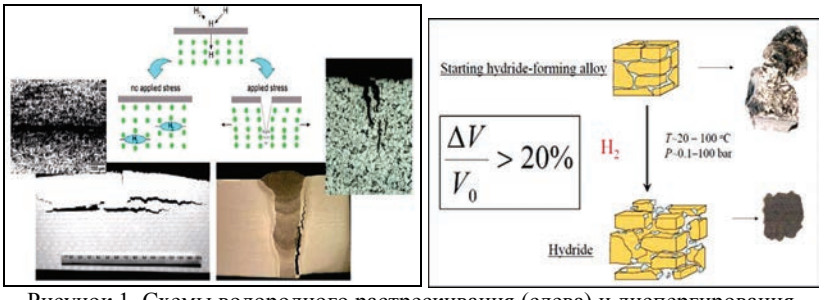


Рисунок 1. Схемы водородного растрескивания (слева) и диспергирования (справа).

В настоящее время как перспективные рассматриваются способы хранения и транспортировки водорода: в газообразном состоянии в цистернах и магистральных трубопроводах при невысоких давлениях и в композитных баллонах под высоким давлением; в адсорбированном состоянии при температуре жидкого азота (криоадсорбция); в виде обратимо гидрирующихся соединений (металлических и органических), аммиака (и его производных), метана (углеводородов и спиртов), гидридов легких металлов и комплексных бор- и алюмогидридов.

При создании компактных и безопасных металлогидридных аккумуляторов и компрессоров водорода важно обеспечить быструю кинетику гидрирования и ускорить теплообменные процессы. Этого можно добиться с использованием метода механохимии. Обработка в шаровых мельницах гидридобразующих частиц в водородной среде позволяет получить высокодисперсные частицы, которые легче гидрируются. Высокоэнергетическое воздействие смесей гидридов с каталитическими добавками увеличивает кинетику гидрирования. Помол смести гидридов и углеродных наноматериалов позволяет резко увеличить теплообмен между частицами, покрытыми углеродом.

В комплексе лабораторий водородного материаловедения ФИЦ ПХФиМХ с использованием методов механохимии разработаны высокоэффективные водород-аккумулирующие композиты, состоящие из гидридобразующих частиц, покрытых Ni-графеновой оболочкой. Высокая эффективность процессов гидрирования и дегидрирования композитов обусловлена влиянием Ni-графенового покрытия, которое

катализирует диссоциацию молекул водорода, увеличивает теплопроводность и препятствует спеканию металлических наночастиц [1-6].

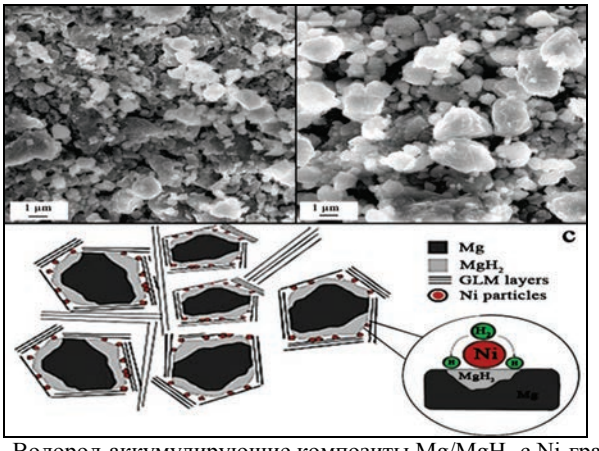


Рисунок 2. Водород-аккумулирующие композиты Mg/MgH_2 с Ni-графеновым покрытием

1. Патент RU 2660232 C1 от 15.06.2016 г. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения.

2. Патент RU 2675882 C2 от 21.12.2016 г. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения.

3. Патент RU № 167781 от 10.01.2017 г. Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом.

4. Патент RU № 2729567 от 07.08.2020 г. Способ повышения эффективности металлогидридных теплообменников.

5. Патент RU № 2748480 от 24.09.2020 г. Способ улучшения водородсорбционных характеристик порошковой засыпки металлогидридного аккумулятора водорода.

6. Патент RU № 2748974 от 28.07.2020 г. Никельсодержащий углерод-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА НОВЫХ СЕЛЕНИДОВ $SrLnCuSe_3$ (Ln = Gd, Dy, Y)

М.В. Григорьев[1], М.С. Молокеев[2], Е.А. Остапчук[1], А.А. Кислицина[1], Н.А. Алексеева[1], А.В. Русейкина[1]
[1]*ТюмГУ, ул. Перекопская, 15А, Тюмень, 625003*
[2]*ИФ СО РАН, ул. Академгородок, 50/38, Красноярск, 660036*

Селениды $SrLnCuSe_3$ (Ln = Gd, Dy, Y) синтезированы восстановительным селенидированием смеси оксидов, полученных термолизом совместно закристаллизованных нитратов металлов по методике, представленной в работах [1,2]. Исходные реагенты рассчитывали исходя из стехиометрического соотношения металлов в $SrLnCuSe_3$ (1:1:1) Восстановительное селенидирование проводили в потоке H_2 и H_2Se, полученного взаимодействием водорода с элементарным селеном при 770 K (Рис. 1).

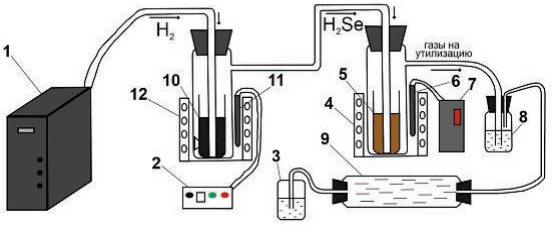


Рисунок 1. Схема установки для синтеза образцов $SrLnCuSe_3$: 1 - генератор водорода; 2 - регулятор программируемого нагрева для печи; 3,8 - емкости с водным раствором сульфата меди, для отработанных газов; 4,12 - печи электронагрева; 5 - оксидная шихта; 6, 11 – термопара; 7 - регулятор программируемого нагрева для второй печи; 9 – фильтр из активированного угля; 10 - селен

По данным порошковой дифракции было установлено, что соединения кристаллизуются в ромбической сингонии (Табл. 1). Селениды $SrLnCuSe_3$ (Ln = Gd, Dy) относятся к пр. гр. *Pnma* (структурный тип Eu_2CuS_3), а соединение $SrYCuSe_3$ к пр. гр. *Cmcm* (структурный тип $KZrCuS_3$). С помощью программного комплекса Topas 4.2 были решены данные структуры. Помимо основной фазы в образцах присутствовали примеси: 1.2 % SrSe и 6.4 % GdCuOSe (в

образце $SrGdCuSe_3$); 1.8 % SrSe и 2.6 % DyCuOSe (в $SrDyCuSe_3$); 4.5 %. SrSe (в $SrYCuSe_3$). Дифрактограммы образцов представлены на Рис. 2.

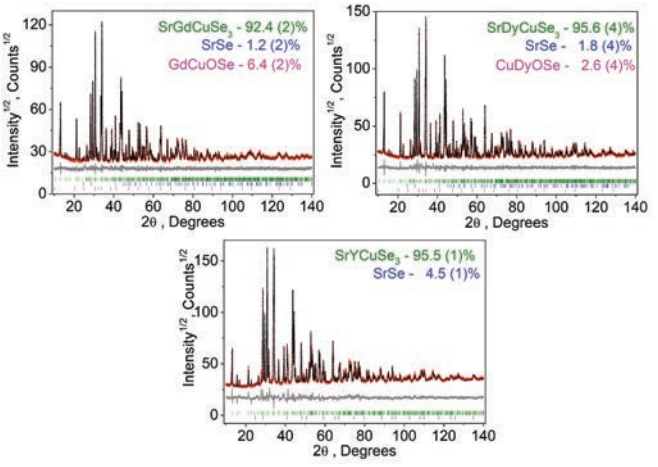


Рисунок 2. Дифрактограммы соединений $SrLnCuSe_3$ (Ln = Gd, Dy, Y).

Таблица 1. Кристаллографические данные соединений $SrLnCuSe_3$.

		$SrGdCuSe_3$	$SrDyCuSe_3$	$SrYCuSe_3$
Параметры э.я.	*a*, Å	10.67865(19)	10.56998(11)	4.088203(84)
	b, Å	4.10710(6)	4.08871(4)	13.48522(30)
	c, Å	13.4904(3)	13.48670(15)	10.56705(23)
Факторы	*Rwp* ,%	4.53	5.76	6.32
достоверности	*Rp* ,%	3.59	4.37	4.48

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Тюменской области по проекту Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра № 89-ДОН (3).

1. Grigoriev M.V., Solovyov L.A., Ruseikina A.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 1503.

2. Ruseikina A.V., Molokeev M.S., Chernyshev V.A. et al. // J. Solid State Chem. 2021. V. 296. P. 121926.

СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ОКСИДЫ $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ – НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ФОТООКИСЛЕНИЯ

А.М. Упорова[1], Т.И. Чупахина[1,2], О.И. Гырдасова[1], Л.Ю. Булдакова[1], М.Ю. Янченко[1], Ю.А. Деева[1,3]

[1]Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

[2]Уральский Государственный Горный университет, 620144, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 30

[3]Уральский федеральный университет 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Фенол и его производные являются опасными загрязнителями водных ресурсов. Попадание в водоем незначительного количества фенольных соединений приводит к уменьшению способности водного объекта к саморегенерации. Серьезную угрозу для экосистемы и человека представляет также As(III), токсичность которого в 25–60 раз выше, чем у As (V). Для удаления фенольных соединений из воды и перевода трехвалентного мышьяка в пятивалентный перспективно применение методов каталитического окисления в условиях УФ-облучения и облучение в спектральном диапазоне видимого света. В данной работе проведены исследования фотоокисления 1,4 диоксибензола (ГХ) и As(III) под действием новых катализаторов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ (x=0.2, x=0.3 и x=0.5).

Порошки оксидов получали по прекурсорной методике, описанной в [1]. Продукты реакции подвергали поэтапному отжигу при температурах 700ºС, 900ºС и 1050ºС с выдержкой 4 часа на первой и второй стадиях и 10 часов на третьей для завершения фазообразования.

Для изучения морфологии поверхности и формы $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ (x = 0.2, 0.3, 0.5) использовали сканирующую электронную микроскопию. Микрофотографии показывают, что частицы синтезированных образцов слабо агломерированы и, независимо от степени замещения, микродисперсны во всех трех образцах. На Рис. 1 представлены кинетические кривые изменения концентрации ГХ под действием УФ-облучения на исследуемых образцах

Присутствие Cu^{2+} в подрешетке Sr_2TiO_4 влияет на эффективность разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар и расширяет спектральный рабочий диапазон до видимой области.

Оптимальным для окислительного фотокатализа является твердый раствор $La_{0,2}Sr_{1,8}Ti_{0,9}Cu_{0,1}O_4$.

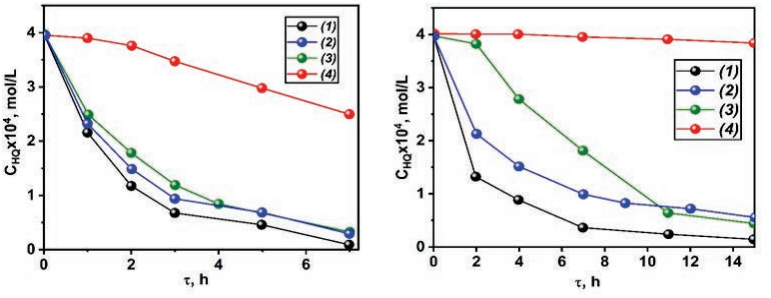


Рисунок 1. Фотоокисление ГХ на $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ (x = 0.2 (1); x = 0.3 (2) и x = 0.5 (3), ГХ (4), при облучении УФ-светом (а); синий свет (б).

Увеличение концентрации Cu в $La_xSr_{2-x}Ti_{1-x/2}Cu_{x/2}O_4$ (более 10%) значительно снижает фотоактивность материала.

Поскольку твердый раствор $La_{0,2}Sr_{1,8}Cu_{0,1}Ti_{0,9}O_4$ показал лучшую воспроизводимую фотоактивность в реакции фотоокисления $C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон) в УФ и видимом свете, на этом составе была протестирована реакция As (III) → As(V) в двух световых диапазонах. Улучшение фотокаталитических характеристик Sr_2TiO_4 при сопряженном допировании лантаном и медью можно объяснить формированием акцепторного уровня ($Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$) в запрещенной зоне полупроводника.

1. Deeva, Y.A., Chupakhina, T.I., Melnikova N.V., et al. // Ceramics International. 2020. V. 46. P. 15305-15313.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абашев Р.М. 7, 148, 150
Абдулгатов А.И. 224, 324
Абдулгатов И.М. 224, 324
Авдеева Ю.А. 4, 120, 221
Акманова Г.Р. 5, 37
Аксенов С.М. 265
Акулов Д.А. 7, 148, 150
Алексеев В.А. 8
Алексеева Н.А. 433
Альмяшев В.И. 154, 157, 312, 329
Альмяшева О.В. 10, 58, 133
Амдур А.М. 12
Ананьев М.В. 118
Андреев О.В. 274
Анисимов В.И. 15
Анимица И.Е. 26, 63, 111
Антонова Е.П. 418
Аписаров А.П. 379
Арапова М.В. 30
Арлашкин И.Е. 154
Архипов В.Е. 368
Асанов И.П. 197, 302
Ахмадеев А.Р. 118

Баданина К.А. 124
Бажал В.В. 389
Баженова П.А. 272
Базаров Б.Г. 16
Базарова Ж.Г. 16
Базуев Г.В. 19
Бакланова И.В. 27, 190, 191, 192
Бакланова Я.В. 370
Бандурист П.С. 21
Банников В.В. 23
Барбин Н.М. 423
Баринов С.М. 256
Бастрон И.А. 24
Батманова Т.В. 39

Бедарькова А.О. 26, 63
Белова К.Г. 111
Бельцева А.В. 27
Березин С.С. 45
Беспалко Ю.Н. 30, 32
Беспрозванных Н.В. 121, 218
Бибанаева С.А. 34, 36, 308
Биккулова Н.Н. 5, 37
Бирюков А.И. 39
Богданова Е.А. 40, 41
Богуш И.Ю. 42
Боков А.А. 243
Борило Л.П. 339
Борисевич С.С. 44
Борисов Е.Б. 247
Борисова Е.С. 269
Брежнев Н.Ю. 45, 48
Бугров А.Н. 51, 130
Буданов А.В. 67
Бузлуков А.Л. 108, 370
Булатов В.А. 413
Булдакова Л.Ю. 173, 278, 435
Булушева Л.Г. 206, 258, 302, 368
Бурундукова А.В. 230
Бушкова О.В. 55, 62, 187, 352, 385
Буянова Е.С. 163, 375
Быков В.А. 109
Бычинский В.А. 182

Вагизова Е.М. 56
Валеев К.Р. 30
Валеева А.А. 281
Вало Вало Ал 58
Ваньшина П.А. 59
Варламова Л.А. 61, 209
Васин А.А. 135
Ватлин Д.А. 62
Ведмидь Л.Б. 291, 316, 376
Великанов Д.А. 86, 88
Веринкина Е.М. 63

Витязь П.А. 90, 93
Владимирова Е.В. 65
Власов Ю.Н. 67
Водянкина О.В. 326
Волегов А.С. 352
Волков А.И. 344
Волков И.В. 143, 277
Волков М.П. 215
Волков Ф.С. 344
Волкова Н.Е. 24, 79
Волошин Б.В. 118
Ворожцов В.А. 312, 318
Воронин В.И. 169
Воропаева Д.Ю. 70, 73
Восмериков С.В. 90, 93, 96, 99

Гагарин И.Д. 260
Гаджимурадов С.Г. 324
Галин Р.Г. 39
Гармонов А.А. 86, 88
Гатина Э.Н. 76, 235, 246
Гермов А.Ю. 78
Глухов А.А. 55
Голобородский Б.Ю. 78
Головачев И.Б. 79, 342
Голубенко Д.В. 73
Горбачёв И.И. 81
Городецкий Д.В. 368
Григорьев М.В. 84, 86, 88, 382, 433
Григорьева Т.Ф. 90, 93, 96, 99
Гришин И.С. 310
Гулина Л.Б. 102
Гуревич С.А. 44
Гурова О.А. 258
Гусаров В.В. 104, 185, 235
Гусев Д.И. 362
Гусельников А.В. 368
Гырдасова О.И. 7, 19, 106, 150, 173, 190, 191, 435

Даринцева А.Б. 140

Девяткина Е.Т. 90, 93, 96, 99
Дедюхин А.Е. 284
Деева Ю.А. 389, 435
Дейнеко Д.В. 265, 304
Денисова Т.А. 108, 370
Дёмина А.Ю. 256
Дмитриев А.В. 65
Дмитриева А.П. 195
Добровольский Ю.А. 55
Доржиева С.Г. 16
Дудина Д.В. 90
Дьячкова Т.В. 192

Евдокимов И.В. 109
Евщик Е.Ю. 44
Егорова А.В. 111
Елисеева С.Н. 344
Еникеева М.О. 113
Еняшин А.Н. 115, 169, 171, 281, 426
Еремин В.А. 118
Еремин Н.Н. 166
Ермаков А.Н. 4, 120, 221
Ермакова Л.В. 250
Ерохин С.В. 61
Ершов Д.С. 121
Ефремова А.О. 344

Жмурко Г.П. 151
Жорник В.В. 90, 93
Жук Н.А. 124
Жуков В.П. 125, 126, 190, 191, 192
Жуковская Е.С. 304
Журавлев В.Д. 65, 127, 227, 250

Завражнов А.Ю. 45, 48
Завьялова А.Ю. 130
Зайков Ю.П. 284, 379
Зайнуллина В.М. 132
Зайцева Н.А. 137
Захарова Г.С. 222, 357

Захарьевич Д.А. 39
Злобин В.В. 133
Зубков В.Г. 148, 244, 426
Зуев А.Ю. 223, 420
Зуев М.Г. 135

Иванов И.Л. 79, 223, 420
Иванова А.А. 136
Иванова И.В. 137
Ильвес В.Г. 135
Илькина А.А. 140
Ионов А.Н. 51
Иошин А.А. 143, 277

Кабанова Е.Г. 145, 151
Кадырова Н.И. 389
Каймиева О.С. 375
Калинкин М.О. 7, 148, 150
Каменский М.А. 344
Карева М.А. 145, 151
Каримов К.Р. 284
Кашкаров Е.Б. 198
Квашнин В.И. 93
Келлерман Д.Г. 7, 148, 150
Керимов Э.Ю. 359, 362, 365
Кириллова С.А. 154, 157
Кислицина А.А. 433
Кичанов С.В. 337
Клевакина А.С. 160
Климова А.В. 163
Клинкова А.А. 195
Кнотько А.В. 166
Князев Н.С. 227
Ковалева С.А. 90, 93
Кожевникова Н.С. 160, 169, 171, 173
Колобов А.В. 44
Комлев В.С. 256
Кондратьев В.В. 344
Конев А.С. 78
Константинова Е.И. 176, 210

Коробатова Н.М. 413
Коробицына А.Д. 177
Королев А.В. 19
Королева А.В. 124
Королева М.С. 180, 268
Королева О.Н. 182, 413
Корольков И.В. 197
Корона Д.В. 63, 108, 370
Коротин М.А. 132
Коротков А.Н. 227
Косяков А.В. 45, 48
Котов Г.И. 67
Котова И.Ю. 108
Котова М.Е. 185, 235, 329
Кошкина А.А. 187
Красилин А.А. 104, 136, 188, 377
Красильников В.Н. 190, 191, 192, 277
Красненко Т.И. 137, 295
Краснов А.Г. 180, 193, 268
Кржижановская М.Г. 124
Кривошапкина Е.Ф. 195
Крисюк В.В. 197
Кроткевич Д.Г. 198
Крутикова Е.А. 177
Кудинов В.Ю. 237
Кудюков Е.В. 260
Кудякова В.С. 56, 59
Кузнецов В.Н. 145, 151
Кузнецов М.В. 200
Кузнецова А.Ю. 334
Кузнецова Ю.В. 278
Кукло Л.И. 102
Кулик Н.П. 201, 307
Курбангулов А.Р. 5
Курбанова Э.Д. 203
Курмачёв И.А. 78

Лаврухина С.А. 206
Лазоряк Б.И. 304
Ларионов К.В. 61, 209

Лебедева Э.М. 34
Леонидов И.А. 176, 210, 211
Леонидова О.Н. 211
Липина О.А. 244, 349, 401, 426
Логвинова А.В. 16
Ломакин М.С. 212
Ломанова Н.А. 215
Ломачук Ю.В. 332, 396
Лопатина А.А. 218
Лужкова И.В. 4, 120, 221
Луканин Д.С. 222
Лютова Е.С. 339
Ляхов Н.З. 90, 93, 96, 99

Мазурин М.О. 223
Макарова А.А. 302
Максимов М.Ю. 247
Максимова Л.Г. 370
Максимова М.А. 34, 278
Максимчук Т.Ю. 260
Максумова А.М. 224, 324
Максумова И.М. 224
Малкин А.И. 227
Малышкин Д.А. 223, 420
Мальцев Д.А. 332, 396
Мардонова Р. 166
Марков А.А. 176, 210, 253, 349
Марков В.Ф. 169, 230, 232, 300
Мартинсон К.Д. 234
Марченков В.В. 192
Маскаева Л.Н. 27, 160, 169, 230, 232, 269, 300
Масленникова Т.П. 76, 104, 185, 235, 246
Матвеев А.В. 237
Медведвева К.В. 195
Медведев Ю.Ю. 195
Медведева Н.И. 7, 108, 148, 240, 370
Медзатый Н.А. 241
Медянкина И.С. 243, 308
Меленцова А.А. 244
Мельникова Н.В. 389

Меренцов А.И. 336, 352, 407
Меркулов О.В. 253
Мирзорахимов А.А. 389
Михайлов И.И. 133
Михайловская З.А. 163, 262, 319, 401
Молокеев М.С. 84, 433
Морозов Н.А. 218
Мостовщикова Е.В. 316
Мосягин Н.С. 332, 396
Мотрюк А.А. 246
Муравьев В.А. 124
Мурзакаев А.М. 120, 221
Мусоев Ш.А. 166

Назаров Д.В. 247
Назарова Л.Ю. 180
Нартова А.В. 237
Наумов А.В. 48
Наумов С.В. 106
Неволина О.А. 36
Неволина Л.А. 413
Некипелов С.В. 124
Некрасов И.А. 400
Некрылов И.Н. 48
Нефедова К.В. 41, 250
Никитин С.С. 253
Никитина Ю.О. 256

Овсюкова Т.Д. 160
Оглобличев В.В. 370
Огородников И.И. 200
Окотруб А.В. 206, 258, 302, 368
Ординарцев Д.П. 177
Осипов А.В. 215
Останина Т.Н. 140
Остапчук Е.А. 86, 433
Остапчук Е.В. 382
Остроушко А.А. 260

Павленко А.С. 145

Павлов Н.С. 400
Панкрушина Е.А. 262, 265
Пантюхина М.И. 36
Паршукова К.Н. 124
Пасечник Л.А. 243, 308
Патракеев М.В. 253
Пачина С.П. 111
Переверзев Д.И. 65
Перевислов С.Н. 154
Пермяков Н.В. 51
Пермякова А.Е. 260
Петракова Н.В. 256
Петрова С.А. 90, 93, 375
Печищева Н.В. 177
Пийр И.В. 180, 268
Пинаков Д.В. 302
Пичугина Д.А. 21
Плешаков И.В. 215
Плуготаренко Н.К. 42
Поздин А.В. 27, 160, 171, 269
Политов Б.В. 272
Полковников А.А. 274
Полухин В.А. 203
Поляков Е.В. 143, 277, 278
Поносов Ю.С. 349
Попков В.И. 234
Попов А.М. 124
Попов В.В. 81
Попов И.С. 281
Попов М.П. 118
Попов Н.А. 55, 62
Попович А.А. 247
Постников М.С. 334, 336, 407, 410
Поталуева Е. 241
Потапов А.М. 284
Прокопьев Д.А. 78
Проскурина О.В. 113, 212, 287
Прочухан Д.К. 288
Пряничников С.В. 291
Пташкина Е.А. 145

Разгуляева В.М. 211
Резницких О.Г. 55, 62, 352
Роженцев Д.А. 201, 293
Ротермель М.В. 295
Руднев Е.В. 67
Румянцева М.Н. 416
Рунов В.В. 51
Русейкина А.В. 84, 86, 88, 382, 433
Русских О.В. 260
Рыжков М.А. 210
Рыжков М.В. 297
Рыкова Е.А. 298
Рыльченко Е.П. 124

Сабирзянов Н.А. 34
Садыков В.А. 32
Самигуллина Р.Ф. 4, 137
Самолыга А.А. 298
Санькова Н.Н. 237
Сафаргалиев Д.И. 5, 37
Сафонов А.А. 298
Сафронов А.П. 385
Селютин А.А. 241, 288, 387
Селянин И.О. 269, 300
Селянина А.Д. 300
Семенов В.Г. 215
Семушкина Г.И. 206, 302
Сердцев А.В. 108, 240
Серебряков Е.А. 124
Середа В.В. 223, 420
Сидоров В.А. 337
Симонов М.Н. 30, 32
Синельщикова О.Ю. 121, 218
Сипина Е.В. 304
Ситников Л.В. 201, 307
Скачков В.М. 34, 40, 41, 308
Скрипняк П.О. 102
Слюсаренко Е.М. 359, 362, 365
Смаль Е.А. 30

Смирнов Н.Н. 51
Смирнов Н.Н. 310
Смирнова Д.Н. 310
Смольников М.И. 230
Смыслов Р.Ю. 51, 130
Соковнин С.Ю. 135
Соколова Т.В. 312
Соломахина Е.Е. 314, 392
Сон Л.Д. 109
Сорокин П.Б. 61
Сорокина Л.Ю. 209
Спасский Д.А. 304
Стейч А.В. 45
Стенина И.А. 73
Степанов А.Е. 106
Стерхов Е.В. 109, 316, 337
Столярова В.Л. 154, 157, 312, 318
Субанаков А.К. 16
Судакова А.Ю. 319
Суетин Д.В. 240, 321, 370
Сулейманов С.И. 324
Сунцов А.Ю. 59, 342, 394, 418, 428
Сурат Л.Л. 426
Суриков В.Т. 34
Суслов Е.А. 334
Суфияров В.Ш. 247
Сыртанов М.С. 198
Сысоев В.И. 206
Сюрдо А.И. 7, 148, 150

Талако Т.Л. 99
Тарасов Б.П. 430
Тарасова Н.А. 26, 63
Терентьев Д.И. 423
Тимофеев К.Л. 326
Тимчук А.В. 329
Титов А.А. 334
Титов А.В. 332, 396
Титов А.Н. 334, 336, 407, 410
Титова С.Г. 291, 316, 337

Ткачев Н.К. 201, 293, 307
Ткачук В.А. 339
Толстов К.С. 342
Толстой В.П. 102
Толстопятова Е.Г. 344
Томкович М.В. 215
Тропин Е.С. 418
Трушников А.А. 79
Тугова Е.А. 346
Тупицын А.А. 182
Тургамбаева А.Е. 197
Туркин Д.И. 428
Тушинова Ю.Л. 16
Тюменцев В.А. 354
Тютюнник А.П. 19, 190, 191, 192, 244, 370, 426

Уголков В.Л. 76, 154, 215, 246, 377
Удалова Т.А. 96, 99
Ульянова Е.С. 349
Упоров С.А. 316, 376
Упорова А.М. 435
Урицкая А.А. 171
Уркасым кызы С. 197
Урусова А.С. 314, 392
Урусова Н.В. 55, 352
Усачев Д.Ю. 200
Ушаков А.В. 262

Фазлитдинова А.Г. 354
Фаттахова З.А. 357
Федин В.П. 358
Федораев И.И. 359, 362, 365
Федоренко А.Д. 206, 368
Федоров Д.С. 108, 370
Федоров С.А. 12
Федорова А.В. 241, 288, 372, 387
Федорова В.Е. 30
Федорова В.П. 375
Федорова О.М. 316, 376
Федосеева Ю.В. 302

Федосова А.А. 258
Фетисов А.В. 118
Фоминных Б.М. 192

Хамитов Э.М. 44
Харина С.Н. 32
Харламова Т.С. 326
Храпова Е.К. 136, 188, 377

Цветков Д.С. 223, 420
Цыбуля С.В. 99
Цыганкова Л.В. 37

Чванова А.В. 426
Чебаненко М.И. 234
Чежина Н.В. 372
Черепанов В.А. 24, 79, 314, 342, 392
Чернышев А.А. 379
Чернышев В.А. 382
Чернюк С.Д. 385
Чехова Г.Н. 302
Чувило Ю.Д. 387
Чукин А.В. 210
Чупахина Т.И. 389, 435
Чуфаров А.Ю. 173, 191, 244, 426

Шадрина М.А. 314, 392
Шалаева Е.В. 191, 349
Шаламова А.М. 394
Шахова В.М. 332, 396
Шеин И.Р. 281, 399, 400
Шелестова А.А. 223
Шилин И.В. 401
Шилов А.Л. 318
Ширибазарова Э.Б. 182
Шишкин А.А. 404
Шишкин Р.А. 56, 404
Шкварин А.С. 336, 407, 410
Шкварина Е.Г. 410
Шпынова А.Д. 124

Штенберг М.В. 182, 413
Шуваева Е.Б. 157, 329
Шуняев К.Ю. 177
Шуров Н.И. 201

Эшмаков Р.С. 416

Юрченко Д.А. 312
Юрченко М.В. 418
Юрьев И.О. 274

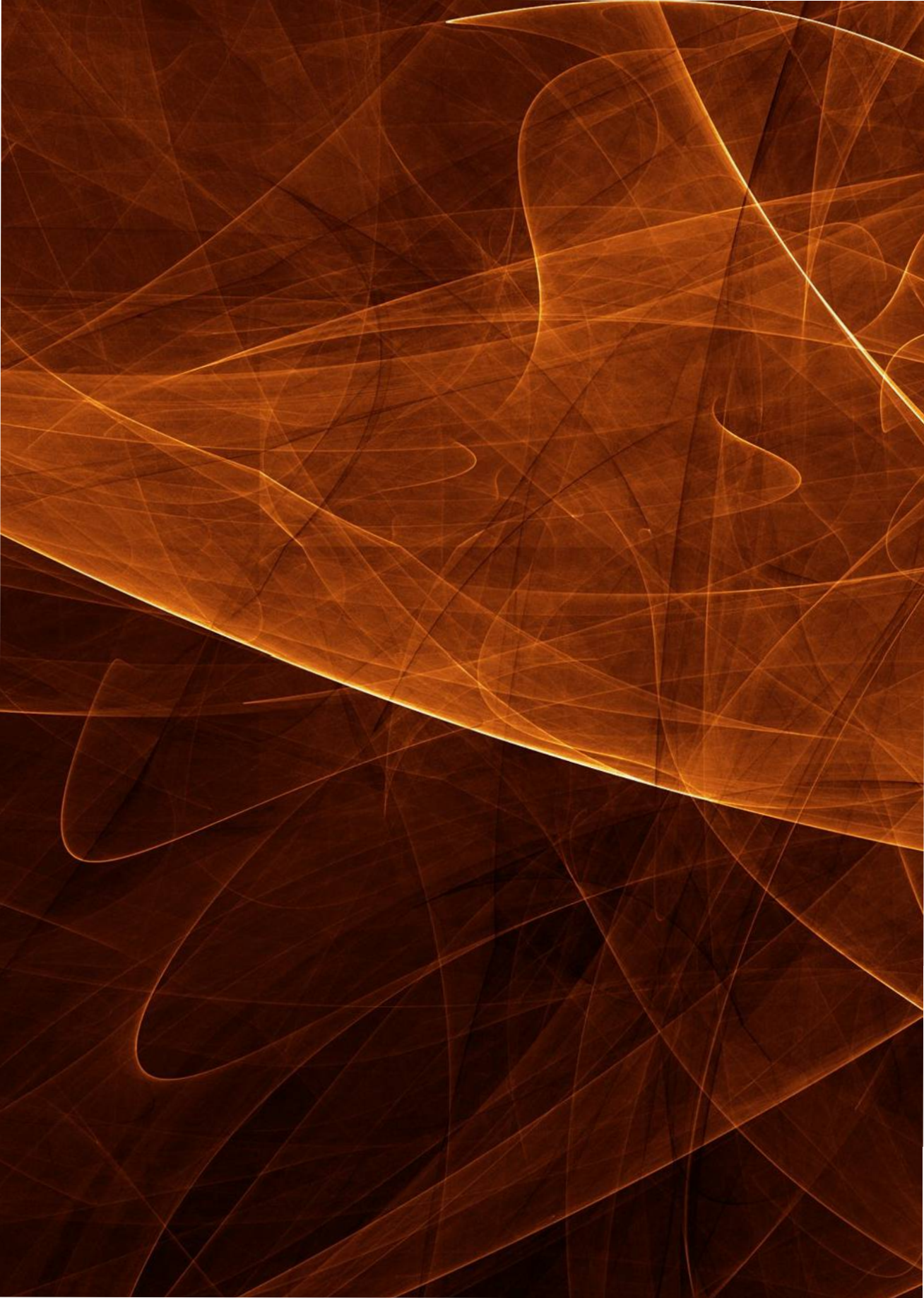
Яговитин Р.Е. 420
Якупова Л.В. 423
Якшибаев Р.А. 5, 37
Янченко М.Ю. 173, 435
Ярославцев А.Б. 70, 73
Ярославцева Т.В. 55, 187
Ястребов С.Г. 215
Яшина Л.В. 200

Chuvilin A.L. 258
Ding L. 75
Darling G. 75
Ewels C.P. 258
Gao M. 75
Houben L. 115
Impellizzeri A. 258
Konysheva E.Yu. 75
Koroteev V.O. 258
Rybkovskiy D.V. 258
Schleid Th. 84
Sreedhara M.B. 115
Tenne R. 115

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ РАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЁРДОГО ТЕЛА УрО РАН
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЯ ТВЁРДОГО ТЕЛА И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ - 2022» и XIV Симпозиум «ТЕРМОДИНАМИКА И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

ISBN 978-5-905545-32-0

Подписано к печати 22.09.22 г.
Формат 70×100 1/16 Усл.печ.л. 36,73

Отпечатано в Издательстве «ДжиЛайм» ООО