

Химический факультет МГУ
Факультет наук о материалах МГУ
Совет по химии УМО по классическому
университетскому образованию

XIII Конференция молодых ученых

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ:

**ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАГНИТНЫЕ И
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Программа лекций и тезисы докладов

При финансовой поддержке:
Российского фонда фундаментальных исследований
ООО «БИОТЕХ»
ООО «Компания «СЕРВИСЛАБ»

Звенигород, 14-16 ноября 2014 г.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

I. Синтез и исследование неорганических магнитоактивных материалов:

- магнитотвердые и магнитомягкие материалы,
- мультиферроики,
- магнитные наночастицы, магнитные жидкости,
- суперпарамагнетики,
- материалы для спинтроники,
- магнитокалорические материалы,
- магнитные наноматериалы.

II. Синтез и исследование неорганических электропроводящих материалов:

- сверхпроводники,
- магнитные полупроводники,
- ионные проводники,
- термоэлектрики,
- магниторезистивные материалы.

III. Проблемы современной неорганической химии:

- взаимосвязь стехиометрии, структуры и функциональных свойств материалов,
- синтез наноматериалов с заданными свойствами.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

- Председатель: **Казин Павел Евгеньевич**, д.х.н., проф.,
Химический факультет МГУ
- Сопредседатель: **Гудилин Евгений Алексеевич**, чл.-кор. РАН,
д.х.н., проф., Факультет наук о материалах МГУ
- Члены оргкомитета: **Лукашин Алексей Викторович**, чл.-кор. РАН, д.х.н.,
проф., Факультет наук о материалах МГУ
- Шевельков Андрей Владимирович**, д.х.н., проф.,
Химический факультет МГУ
- Кауль Андрей Рафаилович**, д.х.н., проф.,
Химический факультет МГУ
- Бердоносков Петр Сергеевич**, к.х.н., доц.,
Химический факультет МГУ
- Калитка Владислав Сергеевич**, к.х.н., м.н.с.,
Химический факультет МГУ
- Секретарь : **Панин Родион Владиславович**, к.х.н., доц.,
Химический факультет МГУ

ПРОГРАММА

<i>Пятница 14 ноября</i>	
13:30 -15:30	Заезд в пансионат «Университетский»
15:30 – 16:00	Регистрация
16:00	Открытие конференции
16:00 – 16:45	Проф., д.х.н. Шевельков А.В. (МГУ) <i>Катионные клатраты - от эстетики кристаллических структур к нетрадиционным термоэлектрическим материалам</i>
16:45 – 17:30	Член-корр. РАН, проф., д.х.н. Антипов Е.В. (МГУ) <i>Структурный дизайн сверхпроводящих слоистых оксидов меди</i>
17:30 – 17:50	Перерыв (кофе, чай)
18:00 – 18:45	К.ф.-м.н. Менушенков В.П. (МИСиС) <i>Перспективы развития магнитотвердых материалов в 21 веке</i>
18:45 – 19:30	Проф., д.т.н. Михайлов Б.П. (ИМЕТ РАН) <i>Сверхпроводимость элементов, сплавов и соединений, современные технологии их изготовления</i>
19:30 – 20:30	Ужин

<i>Суббота 15 ноября</i>	
9:00 – 9:45	Завтрак
10:00 – 10:30	К.х.н. Соболев А.В. (МГУ) <i>Применение мессбауэровской спектроскопии для исследования мультиферроиков</i>
10:30 – 11:15	Проф., д.ф.-м.н. Балагуров А.М. (ОИЯИ) <i>Магнитная кристаллография и дифракция нейтронов</i>
11:15 – 11:45	Д.х.н. Казин П.Е. (МГУ) <i>Магнитные методы в исследовании материалов</i>
11:45 – 12:05	Перерыв (кофе, чай)
12:15 – 13:00	Проф., д.ф.-м.н. Васильев А.Н. (МГУ) <i>Квантовые явления в природе: магнитные и сверхпроводящие минералы</i>
13:00 – 13:30	К.ф.-м.н. Волкова О.С. (МГУ) <i>Квантовые кооперативные явления в низкоразмерных системах</i>
13:30 – 14:15	Обед
14:30 – 15:15	Чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Гудилин Е.А. (МГУ) <i>Функциональные материалы: современные проблемы и тенденции</i>
15:15 – 16:00	Д.ф.-м.н. Рязанов В.В. (ИФТТ РАН) <i>Гибридные наноструктуры как перспективные элементы сверхпроводящей электроники и спинтроники</i>
16:00 – 16:45	К.х.н. Калитка В. С. , проф., д.х.н. Кауль А.Р. (МГУ) <i>ВТСП-ленты 2-го поколения – новые сверхпроводящие материалы для электроэнергетики на основе эпитаксиальных гетероструктур</i>
16:45 – 18:45	Стендовая сессия участников конференции
19:00 – 21:00	Товарищеский ужин

<i>Воскресенье 16 ноября</i>	
9:30 – 10:15	Завтрак
10:30 – 11:00	Д.х.н. Кнотько А.В. (МГУ) <i>Что может просвечивающая электронная микроскопия?</i>
11:00 – 11:45	Д.ф.-м.н. Пятаков А.П. (МГУ) <i>Магнитоэлектрические материалы как новый подход к спинтронике</i>
11:45 – 12:20	Перерыв (кофе, чай)
12:30 – 13:00	К.х.н. Зайцев Д.Д. (ЦНИР при МГУ) <i>Инновационная политика РФ: элементы системы</i>
13:00– 14:00	Доклады победителей, закрытие конференции
14:00 – 15:00	Обед
16:00	Отъезд участников конференции

ИНФОРМАЦИЯ О ЛЕКТОРАХ

Антипов Евгений Викторович

Член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой электрохимии, заведующий лабораторией неорганической кристаллохимии кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.



Научные интересы:

- Неорганические материалы для топливных элементов и металл-ионных аккумуляторов, сверхпроводники;
- Кристаллохимия неорганических соединений.

Автор более 300 статей в рецензируемых научных журналах.

Основные публикации по теме лекции:

1. S.N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio. Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Nature (London)* 362 (1993) 226-228.
2. M. Nunez-Regueiro, J.L. Tholence, E.V. Antipov, J.J. Capponi, M. Marezio. Pressure Induced Enhancement of T_c up to 150 K in Hg-1223. *Science* 262 (1993) 97-99.
3. S.M. Kazakov, C.Chailout, P.Bordet, J.J.Capponi, M. Nunez-Regueiro, A.Rysak, J.L. Tholence, P.G. Radaelli, S.N. Putilin, E.V. Antipov. Discovery of a Second Family of Bismuth-based Superconductors. *Nature (London)* 390 (1997) 148-150.
4. E.V. Antipov, A.M. Abakumov, S.N. Putilin. Chemistry and structure of Hg-based superconducting Cu mixed oxides. *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2002) R31 – R49
5. Antipov, E.V., Abakumov, A.M. Structural design of superconductors based on complex copper oxides. *Physics-Uspekhi* 51 (2008) 180-190.

Балагуров Анатолий Михайлович

Профессор, доктор физико-математических наук (1993), главный научный сотрудник лаборатории нейтронной физики имени И.М.Франка Объединённого института ядерных исследований, Дубна.

Является заслуженным деятелем науки и техники Московской области (звание присуждено в 2005 г.), награжден медалью “В память 650-летия Москвы” (в 1997 г.), знаком “Ветеран атомной энергетики и промышленности” (в 2004 г.), премией и медалью “Имени С.И.Мосина” (в 2005 г.) и Золотой медалью “Имени Фельбера” Чешского политехнического университета в Праге (в 2005 г.).



Научные интересы:

(I) Конструкция и развитие нейтронных дифрактометров по времени пролета для исследований моно- и поликристаллов.

(II) Применение корреляционного (Фурье) обратного метода времени пролета для дифракции нейтронов.

(III) Нейтронные дифракционные исследования атомной и магнитной структуры кристаллов.

(IV) Применение дифракции нейтронов высокого разрешения для изучения внутренних напряжений в объемных изделиях и материалах.

Автор 5 обзоров и более 150 статей в рецензируемых научных журналах.

Избранные публикации:

1. Balagurov, A.M., Pomjakushin, V.Yu., Sheptyakov, D.V., Aksenov, V.L., Babushkina, N.A., Belova, L.M., Taldenkov, A.N., Inyushkin, A.V., Fischer, P., Gutmann, M., Keller, L., Gorbenko, O.Yu., Kaul, A.R. Effect of oxygen isotope substitution on the magnetic structure of $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$. Phys. Rev. B. 60 (1999) 383-387.

2. Aksenov, V.L., Balagurov, A.M., Glazkov, V.P., Kozlenko, D.P., Naumov, I.V., Savenko, B.N., Sheptyakov, D.V., Somenkov, V.A., Bulkin, A.P., Kudryashev, V.A., Trounov, V.A. DN-12 time-of-flight high-pressure neutron spectrometer for investigation of microsamples. Physica B. 265 (1999) 258-262.

3. Kiselev, M.A., Ryabova, N.Y., Balagurov, A.M., Dante, S., Hauss, T., Zbytovska, J., Wartewig, S., Neubert, R.H.H. New insights into the structure and hydration of a stratum corneum lipid model membrane by neutron diffraction. Eur. Biol. J. 34 (2005) 1030-1040.

Васильев Александр Николаевич

Доктор физико-математических наук (1988), профессор (1993), заведующий кафедрой физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им М. В. Ломоносова.

Награждён премией международной академической издательской компании “Наука” за лучшую публикацию, 1999; первой премией на конкурсе научных работ к 70 – летию Физического факультета МГУ, 2003; грантами Правительства Москвы в сфере образования и технических наук (в номинации для профессоров 2002, 2003, 2004, 2005 гг.).



Научные интересы: физика конденсированного состояния.

Автор более 240 статей в рецензируемых научных журналах.

Основные публикации:

1. A. N. Vasil'ev, A. D. Bozhko, V. V. Khovailo, I. E. Dikshtein, V. G. Shavrov, V. D. Buchelnikov, M. Matsumoto, S. Suzuki, T. Takagi, J. Tani. Structural and magnetic phase transitions in shape-memory alloys $Ni_{2+x}Mn_{1-x}Ga$. Phys. Rev. B 59 (1999) 1113.

2. S. V. Borisenko, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, T. K. Kim, I. V. Morozov, A. N. Yaresko, A. A. Kordyuk, G. Behr, A. Vasiliev, R. Follath, B. Büchner. Superconductivity without Nesting in LiFeAs. Phys. Rev. Lett. 105 (2010) 067002.

3. Aleksandr N Vasil'ev, Vasili D Buchel'nikov, T Takagi, Vladimir V Khovailo and Emmanuil I Estrin. Shape memory ferromagnets. Phys.-Usp. 46 (2003) 559.

4. T. Masuda, A. Zheludev, A. Bush, M. Markina, and A. Vasiliev. Competition between Helimagnetism and Commensurate Quantum Spin Correlations in $LiCu_2O_2$. Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 177201.

5. S.-L. Drechsler, O. Volkova, A. N. Vasiliev, N. Tristan, J. Richter, M. Schmitt, H. Rosner, J. Málek, R. Klingeler, A. A. Zvyagin, and B. Büchner. Frustrated Cuprate Route from Antiferromagnetic to Ferromagnetic Spin-1/2 Heisenberg Chains: Li_2ZrCuO_4 as a Missing Link near the Quantum Critical Point. Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 077202

Волкова Ольга Сергеевна

Кандидат физико-математических наук (2006), старший научный сотрудник кафедры физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ им М. В. Ломоносова.

Лауреат конкурса «Грант Москвы» в области наук и технологий в сфере образования в 2002, 2003 и 2004 годах; в 2006 и в 2007 годах стипендия Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова для молодых преподавателей и ученых, добившихся значительных результатов в преподавательской и научной деятельности; в 2008 году грант президента Российской Федерации для молодых кандидатов наук.



Научные интересы: физика конденсированного состояния.

Автор более 240 статей в рецензируемых научных журналах.

Основные публикации:

1. S.-L. Drechsler, O. Volkova, A. N. Vasiliev, N. Tristan, J. Richter, M. Schmitt, H. Rosner, J. Málek, R. Klingeler, A. A. Zvyagin, B. Büchner. Frustrated Cuprate Route from Antiferromagnetic to Ferromagnetic Spin-1/2 Heisenberg Chains: $\text{Li}_2\text{ZrCuO}_4$ as a Missing Link near the Quantum Critical Point. *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 077202

2. А.Н. Васильев, О.С. Волкова. Новые функциональные материалы $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$, *Физика Низких Температур*, 33, 1181 (2007).

3. I.A. Presnyakov, V.S. Rusakov, T.V. Gubaidulina, A.V. Sobolev, A.V. Baranov, G. Demazeau, O.S. Volkova, V.M. Cherepanov, E.A. Goodilin, A.V. Knot'ko, M. Isobe. Hyperfine interactions and local environment of ^{57}Fe probe atoms in perovskite $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$, *Phys. Rev. B* 76, 214407 (2007).

4. A.N. Vasiliev, O.S. Volkova, L.S. Lobanovskii, I.O. Troyanchuk, Z. Hu, L.H. Tjeng, D.I. Khomskii, H.-J. Lin, C.T. Chen, N. Tristan, F. Kretzschmar, R. Klingeler, B. Buchner. Valence states and metamagnetic phase transition in partially B site disordered perovskite $\text{EuMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$. *Phys. Rev. B*, 77, 104442 (2008).

5. A. Vasiliev, O. Volkova, A. Baranov, I. Presniakov, A. Sobolev, G. Demazeau, M. Stone, A. Zheludev, R. Klingeler, B. Buchner. Thermodynamic properties and neutron diffraction studies of silver ferrite AgFeO_2 , *J. Phys.: Condens. Mat.*, 22, 016007 (2010).

Гудилин Евгений Алексеевич

Член-корреспондент РАН (2006), доктор химических наук (2003), заведующий лабораторией неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ им М. В. Ломоносова.

Научные интересы: наноматериалы со специальными свойствами.

Автор более 160 статей в рецензируемых научных журналах.



Избранные публикации:

1. Goodilin, E.A., Oleynikov, N.N., Antipov, E.V., Shpanchenko, R.V., Popov, G.Yu., Balakirev, V.G., Tretyakov, Yu.D. On the stability region and structure of the $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$ solid solution. *Physica C* 272 (1996) 65-78

2. Tretyakov, Yu.D., Goodilin, E.A. Chemical principles of the metall-oxide superconductors preparation. *Uspekhi Khimii* 69 (2000) 3-40

3. Grigorieva, A.V., Goodilin, E.A., Derlyukova, L.E., Anufrieva, T.A., Tarasov, A.B., Dobrovolskii, Y.A., Tretyakov, Y.D. Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process. *Appl. Catal. A* 362 (2009) 20-25.

4. Grigorieva, A.V., Tarasov, A.B., Goodilin, E.A., Badalyan, S.M., Rumyantseva, M.N., Gaskov, A.M., Birkner, A., Tretyakov, Y.D. Sensor properties of vanadium oxide nanotubes. *Mend. Comm.* 18 (2008) 6-7.

5. Goodilin, E., Limonov, M., Panfilov, A., Khasanova, N., Oka, A., Tajima, S., Shiohara, Y. Oxygen nonstoichiometry and phase transitions of the neodymium-rich $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_z$ solid solution. *Physica C* 300 (1998) 250-269.

Зайцев Дмитрий Дмитриевич

Кандидат химических наук, руководитель аналитического департамента фонда «Национальное интеллектуальное развитие» Центра национального интеллектуального резерва Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Область интересов:

Тенденции в области инновационных научных разработок, анализ их конкурентных преимуществ в сравнении с продуктами на рынке и используемыми в промышленности решениями; анализ институтов развития РФ; анализ состояния реализации инновационной политики РФ.



Казин Павел Евгеньевич

Доктор химических наук, профессор лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные интересы:

- Новые постоянные магниты и магнитооптические материалы.
- Хромофоры и мономолекулярные магниты.
- Люминесцентные материалы для оптоволоконной связи.
- Магниторезистивные материалы.

Автор более 160 статей в рецензируемых научных журналах.

Основные публикации:

1. P.E. Kazin, M.A. Zykina, Y.V. Zubavichus, O.V. Magdysyuk, R.E. Dinnebier, M. Jansen. Identification of the chromophore in the apatite pigment $[\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{Cu}_x\text{OH}_{1-x-y})_2]$: linear OCuO- featuring a resonance Raman effect, an extreme magnetic anisotropy, and slow spin relaxation. *Chemistry A European Journal*, 20 (2014) 165-178.

2. S.E. Kushnir, A.I. Gavrilov, P.E. Kazin, A.V. Grigorieva, Y.D. Tretyakov, M. Jansen. Synthesis of colloidal solutions of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ plate-like nanoparticles featuring extraordinary magnetic-field-dependent optical transmission. *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 18893–18901.

3. С.Е. Кушнир, П.Е. Казин, Л.А. Трусов, Ю.Д. Третьяков. Процессы самоорганизации микро- и наночастиц в феррожидкостях. *Успехи химии*. 81 (2012) 560–570.

4. O.V. Usovich, L.A. Trusov, V.V. Lennikov, G. de la Fuente, A.A. Veber, P.E. Kazin. Laser-assisted production of bi-doped silica glasses. *Materials Letters*, 85 (2012) 44–46.

5. A.N. Romanov, Z.T. Fattakhova, A.A. Veber, O.V. Usovich, E.V. Haula, V.N. Korchak, V.B. Tsvetkov, L.A. Trusov, P.E. Kazin, V.B. Sulimov. On the origin of near-IR luminescence in Bi-doped materials (II). Subvalent monocation Bi^+ and cluster Bi_5^{3+} luminescence in $\text{AlCl}_3/\text{ZnCl}_2/\text{BiCl}_3$ chloride glass. *Optics Express*, 20 (2012) 7212–7220.



Калитка Владислав Сергеевич

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории химии координационных соединений кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ведущий исследователь ООО «СуперОкс-инновации».

Научные интересы:

Высокотемпературные сверхпроводники, магнитные материалы, магнитная левитация.

Автор 10 статей в рецензируемых научных журналах.

Основные публикации:

1. Baskys, A.; Patel, A.; Hopkins, S.; Kalitka, V.; Molodyk, A.; Glowacki, B. "Self-Supporting Stacks of Commercial Superconducting Tape trapping fields of up to 1.6 T using Pulsed Field Magnetisation" // IEEE Transactions on Applied Superconductivity (Volume:PP , Issue: 99) Page 1

2. S S Fetisov, A A Nosov, V V Zubko, N V Bykovsky, S Yu Zanegin, V S Vysotsky, G G Svalov, S Lee, V Petrykin, V Kalitka "First Model Power Cables Made of Russian 2G HTS Wires and their Test Results" // J. Phys.: Conf. Ser. 2014 507 032063

3. Kaul, A.R. Samoilenkov, S.V. ; Amelichev, V.A. ; Blednov, A.V. ; Kamenev, A.A. ; Mankevich, A.S. ; Markelov, A.V. ; Makarevich, A.M. ; Shchukin, A.E. ; Kalitka, V.S. ; Adamenkov, A.A. ; Chepikov, V.N. ; Matveev, A.T. ; Burova, L.I. ; Kuchaev, A.I. ; Vavilov, A.P. "MOCVD Buffer and Superconducting Layers on Non-Magnetic Biaxially Textured Tape for Coated Conductor Fabrication" // IEEE Transactions on Applied Superconductivity (Volume:23 , Issue: 3) 6601404

4. A.M. Aliev, A.G. Gamzatov, A.B. Batdalov, V.S. Kalitka, A.R. Kaul "Direct and inverse magnetocaloric effects in A-site ordered PrBaMn₂O₆ manganite" // Journal of Alloys and Compounds 09/2010; 509(17)

5. A M Aliev, A G Gamzatov, A B Batdalov, V S Kalitka, A R Kaul " Specific heat and low-field magnetocaloric effect in A-site ordered PrBaMn₂O₆ manganite" Philosophical Magazine Letters 04/2011; 91(91):354-360.



Кауль Андрей Рафаилович

Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией химии координационных соединений кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные интересы: химия сложных оксидов, твердых электролитов и высокотемпературных сверхпроводников, получение и исследование этих материалов в виде тонких пленок.

Автор более 250 статей в рецензируемых научных журналах.



Избранные публикации:

1. Babushkina, N.A., Belova, L.M., Gorbenko, O.Yu., Kaul, A.R., Bosak, A.A., Ozhogin, V.I., Kugel, K.I. Metal-insulator transition oxygen isotope exchange in the magnetoresistive perovskite manganites. *Nature*, 391 (1998) 159-164.

2. Gorbenko, O.Yu., Samoilenkov, S.V., Graboy, I.E., Kaul, A.R. Epitaxial stabilization of oxides in thin films. *Chemistry of Materials* 14 (2002) 4026-4043.

3. Kamilov, I.K., Gamzatov, A.G., Aliev, A.M., Batdalov, A.B., Aliverdiev, A.A., Abdulgaidov, Sh.B., Melnikov, O.V., Gorbenko, O.Yu., Kaul, A.R. Magnetocaloric effect in $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_3$ ($y \leq x$): Direct and indirect measurements. *J. Phys. D.* 40 (2007) 4413-4417.

4. Novojilov, M.A., Gorbenko, O.Yu., Graboy, I.E., Kaul, A.R., Zandbergen, H.W., Babushkina, N.A., Belova, L.M. Perovskite rare-earth nickelates in the thin-film epitaxial state. *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2041-2043.

5. Akbashev, A.R., Semisalova, A.S., Perov, N.S., Kaul, A.R. Weak ferromagnetism in hexagonal orthoferrites RFeO_3 ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Er-Tb}$). *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 122502.

Кнотько Александр Валерьевич

Доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные интересы: химические превращения в твердых телах, электронномикроскопические и дифракционные методы исследования.

Автор более 250 статей в рецензируемых научных журналах.



Избранные публикации:

1. А. Кнотько, М. Рулев, К. Бархатов, А. Меледин, А. Гаршев, В. Путляев, Поиск инертных оксидных матриц для проведения в них твердофазной реакции ионного обмена по механизму внутренней реакции, Журнал неорганической химии, 56 (2011) 1279–1286, 2011.

2. А. Кнотько, А. Меледин, А. Гаршев, В. Путляев, Расчетная оценка возможности внутренних твердофазных реакций в некоторых оксидных системах, Журнал неорганической химии, 55 (2010) 1082–1087.

3. А. Кнотько, А. Гаршев, А. Меледин, В. Челпанов, О. Сызганцева, Д. Зайцев, В. Путляев, Окисление твердых растворов на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ с двойным гетеровалентным катионным замещением, Неорганические материалы, 42 (2006) 1011–1016.

4. А. Кнотько, А. Гаршев, М. Пулькин, Д. Кирдянкин, В. Путляев, Внутреннее окисление в твердых растворах $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_{1-z}\text{R}_{y+z}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\Delta}$ (R - Y, Nd, La), Неорганические материалы, 41 (2005) 966–970.

Менушенков Владимир Павлович

Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, заведующий научно-исследовательской лабораторией постоянных магнитов Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) МИСиС.



Научные интересы:

– Исследование магнитных свойств и структуры сплавов и композитов для постоянных магнитов.

– Поиск новых композиций и способов получения наноструктурированных сплавов на основе систем РЗМ-(Fe,Co)-B, Fe-Ni-Al-Co и Sr-Fe-O с использованием методов высокоэнергетического воздействия.

– Разработка новых композиций и технологий изготовления высокоэнергетических и высококоэрцитивных сплавов для постоянных магнитов.

Автор 130 статей в рецензируемых научных журналах.

Основные публикации:

1. V.P. Menushenkov, A.S. Lileev, M.A. Oreshkin, S.A. Zhuravlev. Metastable Nanocrystalline Al Phase and Coercivity in Fe-Nd Alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 203 (1-3), 49-152, (1999).
2. V.P. Menushenkov, A.G. Savchenko. Effect of post-sintering annealing on magnetic properties of Nd-Fe-B sintered magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 258-259, 558–560 (2003).
3. V.P. Menushenkov, A.G. Savchenko. Heat treatment, microstructure and coercivity of (Nd, Dy)-Fe-B based permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258-259, e1891-e1893 (2004).
4. V.P. Menushenkov. Phase Transformation-induced coercivity mechanism in Rare Earth sintered magnets. *Journal of Applied Physics*, 99, 08B523-1-08B523-3 (2006).
5. V.P. Menushenkov, T.A. Sviridova, E.V. Shelekhov, L.M. Belova, A.P. Menushenkov, R.V. Chernikov, V.V. Sidorov, O.V. Grishina. Effect of heat treatment on microstructure and magnetic properties of as-cast SmCo₅-based alloys. *Solid State Phenomena*, 190, 204-207 (2012).
6. Menushenkov V.P., Savchenko A.G., Yagodkin Yu.D. Structure and magnetic properties of hard magnetic nanocrystalline oxide-based alloys. *Solid State Phenomena*, 190, 247-250, (2012).

Михайлов Борис Петрович

Доктор технических наук (2006), старший научный сотрудник Института металлургии (ИМЕТ) РАН, по совместительству профессор кафедры машиностроения и материаловедения Поволжского технологического университета в г. Йошкар-Оле, член-корреспондент Академии электротехнических наук РФ.



Основное внимание в своих исследованиях Михайлов Б.П. уделяет вопросам повышения функциональных характеристик сверхпроводящих материалов на основе различных классов соединений (НТСП, ВТСП, MgB_2 и др.) за счет оптимального введения нанодобавок различных тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов, силицидов, оксидов), применения экстремальных методов воздействия на структуру сверхпроводников (ударных волн, лазерной абляции, высоких давлений, разработки новых способов холодной и горячей прокатки на металлических подложках с различным модулем упругости и др.). В последнее время Михайлов Б.П. уделяет внимание вопросам механоактивации и уплотнению прекурсоров и прослоек ВТСП соединений в многослойных сверхпроводящих лентах и проводах за счет воздействия различных экстремальных методов (плазменные, термические и механические удары и др.).

Основные публикации:

1. B.P.Mikhailov, V.Ya. Nikulin, P.V.Silin, A.B.Mikhailova, N.A.Mineev, D.Gayda, V.F.Shamrai. Influencet of Conditions of Shock–Wave Effect of Plasma on the Structure and Current–Carryng Capasity of Multilayer High-Temperature Superconducting Tapes. *Inorganic Materils Applied Research*, Vol.5, No2, (2014), p.179-184.

2. Ю.В.Ефимов, П.Пауфлер, Б.П.Михайлов. Монография Макро- и микроструктура сверхпроводящих сплавов, М., Наука, 1984, 261 с с ил.

3. B.P.Mikhailov, I.A.Rudnev, A.V.Bobin. Physicochemical methods of Enhancing the Performance of High- T_c Superconductors. *Inorganic Materials*, Supplement 2, 2004, v.40, 91-100.

4. B.P.Mikhailov. High-Temperature Superconductors Investigation, Designes, and Application, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Supplement 1, 2004, v.40, S.57-S85.

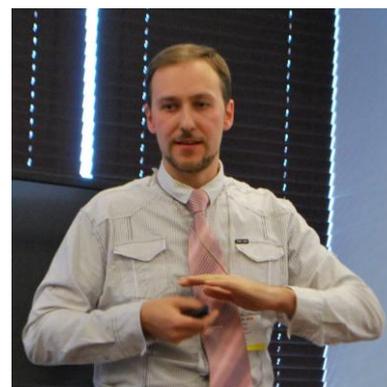
5. V.Grinenko, E.P.Krasnoperov, B.P.Mikhailov V.A.Stoliarov, A.A.Bush. Superconductivity in porous MgB_2 , *Solid State Communication*, 2006, V.138, 461-465.

Пятаков Александр Павлович

Доктор физико-математических наук, доцент физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научные интересы: физика магнитных явлений, магнитоэлектрические материалы и мультиферроики.

Публикации: более 60 статей в реферируемых научных журналах, 10 научно-популярных статей в журналах «Наука и жизнь», «Химия и жизнь» и др., научно-популярная книга «Лаборатория на коленке» в библиотечке «Квант».



Основные научные публикации:

1) Jiefang Li, Junling Wang, M. Wuttig, R. Ramesh, Naigang Wang, B. Ruetter, A. P. Pyatkov, A. K. Zvezdin, and D. Viehland, Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO₃ thin films due to epitaxial-induced transitions, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 5261

2) A. M. Kadomtseva, Yu.F. Popov, A.P. Pyatkov, G.P. Vorob'ev, A.K. Zvezdin, and D. Viehland, Phase transitions in multiferroic BiFeO₃ crystals, thin-layers, and ceramics: Enduring potential for a single phase, room-temperature magnetoelectric 'holy grail', Phase Transitions, 79, (2006), 1019-1042

3) A.S. Logginov, G.A. Meshkov, A.V. Nikolaev, E.P. Nikolaeva, A.P. Pyatkov, A.K. Zvezdin. Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films. Applied Physics Letters, 93, (2008) 182510

4) А.П. Пятаков, А.К. Звездин, “Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики”, УФН, 182 (2012) 593-620

5) D. Sando, A. Agbelele, D. Rahmedov, J. Liu, P. Rovillain, C. Toulouse, I. C. Infante, A. P. Pyatkov, S. Fusil, E. Jacquet, C. Carretero, C. Deranlot, S. Lisenkov, D. Wang, J.-M. Le Breton, M. Cazayous, A. Sacuto, J. Juraszek, A. K. Zvezdin, L. Bellaiche, B. Dkhil, A. Barthelemy, and M. Bibes. Crafting the magnonic and spintronic response of BiFeO₃ films by epitaxial strain. Nat. Mater. 12 (2013) 641–646,

Рязанов Валерий Владимирович

Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией сверхпроводимости Института физики твёрдого тела РАН, главный научный сотрудник НИТУ МИСиС, профессор факультета общей и прикладной физики Московского физико-технического института.



Область научных интересов: нанотехнологии, нанофизика, наноэлектроника, сверхпроводящая электроника, эффект Джозефсона, сверхпроводящие кубиты.

Основные научные достижения:

– Джозефсоновский переход сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник (SFS-переход): Первое экспериментальное наблюдение сверхпроводящего тока через ферромагнетик в джозефсоновском переходе сверхпроводник-ферромагнетик-сверхпроводник - SFS переходе (1999); Экспериментальная реализация π -состояния в SFS системах (2000-2001);

– Обнаружение (в фазочувствительных экспериментах) инверсной джозефсоновской ток-фазовой зависимости, спонтанных токов и магнитного потока в сверхпроводящих цепях с π -переходами (2002-2008), реализация новых типов джозефсоновских магнитных переключателей (2012-2013).

Автор 130 статей в рецензируемых научных журналах.

Обзоры:

1. M.V. Feigel'man, V.V. Ryazanov, V.B. Timofeev. Mesoscopic and strongly correlated electron systems – The current state of quantum mesoscopics, *Physics-Uspekhi* 44, 1045 (2001).

2. V.K. Kaplunenko, G.Yu. Logvenov, V.V. Ryazanov, V.V. Schmidt. Effect of heat, acoustical and nonequilibrium quasiparticle flows on Josephson SNS junctions. In: *Series on Progress in High Temperature Superconductivity. Vol.4. "Weak superconductivity"* Ed. A.Barone, A.Larkin. World Scientific., p.305 (1987).

3. V.V. Ryazanov, V.A. Oboznov, A.S. Prokofiev, V.V. Bolginov, and A.K.Feofanov. "Superconductor-ferromagnet-superconductor π -junctions" *J. Low Temp. Phys.* 136, 385 (2004);

4. V.V. Ryazanov, V.A. Oboznov, V.V. Bol'ginov, A.S. Prokof'ev, A.K. Feofanov. Superconducting currents through a ferromagnet. Phase inversion in structures with Josephson π -junctions. *Physics-Uspekhi.* 47 (2004) 732;

5. V. Ryazanov. Physics and Applications of Superconducting Phase Inverters Based on Superconductor-Ferromagnet-Superconductor Josephson Junctions". In: *Series on NanoScience and Technology. Vol. "Fundamentals of Superconducting Nanoelectronics"*, Chapter 8. Ed. A.Sidorenko. Springer. pp. 219-248 (2011).

Соболев Алексей Валерьевич

Кандидат химических наук (2005), доцент лаборатории мессбауэровской спектроскопии и радиохимических методов кафедры радиохимии химического факультета МГУ.

В настоящее время основной круг научных интересов Соболева А.В. составляет применение мессбауэровской спектроскопии для исследования физико-химических явлений в оксидных материалах переходных металлов. Соболев А.В. является соавтором более 70 научных статей в реферируемых российских и зарубежных научных изданиях, по материалам работы опубликованы более 100 тезисов в сборниках всероссийских и международных конференций и семинаров.



Список наиболее важных публикаций:

1. I.A. Presniakov, V.S. Rusakov, T.V. Gubaidulina, A.V. Sobolev, A.V. Baranov, G. Demazeau, O.S. Volkova, V.M. Cherepanov, E.A. Goodilin, A. Knot'ko, M. Isobe. Hyperfine interactions and local environment of ^{57}Fe probe atoms in perovskite-like manganite $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B*. 76, 214407 (2007).
2. J. V. Zaikina, K. A. Kovnir, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, Y. Prots, M. Baitinger, W. Schnelle, A. V. Olenov, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo, Y. Grin, A. V. Shevelkov. $\text{Sn}_{20.5}\square_{3.5}\text{As}_{22}\text{I}_8$: A Largely Disordered Cationic Clathrate with a New Type of Superstructure and Abnormally Low Thermal Conductivity. *Chem. Eur. J.* 2007, 13, 5090 – 5099.
3. J. A. Alonso, M. J. Martinez-Lope, G. Demazeau, M. T. Fernandez-Diaz, I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina and A. V. Sobolev. On the evolution of the DyNiO_3 perovskite across the metal–insulator transition though neutron diffraction and Mossbauer spectroscopy studies. *Dalton Trans.*, 2008, 6584–6592.
4. I. A. Presniakov, V. S. Rusakov, G. Demazeau, A. V. Sobolev, Ya. S. Glazkova, T. V. Gubaidulina, A. M. Gapochka, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev. Magnetic exchange interactions and supertransferred hyperfine fields at ^{119}Sn probe atoms in $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$. *Phys. Rev. B* 85, 024406, (2012)
5. P. S. Berdonosov, E. S. Kuznetsova, V. A. Dolgikh, A. V. Sobolev, I. A. Presniakov, A. V. Olenov, B. Rahaman, T. Saha-Dasgupta, K. V. Zakharov, E. A. Zvereva, O. S. Volkova, A. N. Vassiliev. Crystal Structure, Physical Properties, and Electronic and Magnetic Structure of the Spin $S = 5/2$ Zigzag Chain Compound $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$. *Inorg. Chem.*, 2014, 53 (11), pp. 5830–5838

Шевельков Андрей Владимирович

Профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии. Окончил химический факультет МГУ в 1983 году с отличием, защитил кандидатскую диссертацию в 1990 году и докторскую в 2002 году. Работал на кафедре неорганической химии с 1987 года на разных должностях, с 2003 года в должности профессора.

Научные интересы: химия кластеров, полярных интерметаллидов и фаз Цинтля, супрамолекулярная неорганическая химия, химия термоэлектрических материалов. Опубликовал около 140 научных работ, включая 8 обзоров и глав в книгах.

Основные публикации последних лет:

1) A.A. Gippius, V.Yu. Verchenko, A.V. Tkachev, N.E. Gervits, C.S. Lue, A.A. Tsirlin, N. Büttgen, W. Krätschmer, M. Baenitz, M. Shatruk, A.V. Shevelkov. Interplay between localized and itinerant magnetism in Co-substituted FeGa_3 . *Phys. Rev. B*, 89 (2014) 104426.

2) M.V. Roslova, O.I. Lebedev, I.V. Morozov, S. Aswartham, S. Wurmehl, B. Büchner, A.V. Shevelkov. Diversity of Microstructural Phenomena in Superconducting and Non-superconducting $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$: A Transmission Electron Microscopy Study at the Atomic Scale. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 14419–14427.

3) M.A. Kirsanova, T. Mori, S. Maruyama, A.M. Abakumov, G. Van Tendeloo, A.V. Olenov, A.V. Shevelkov. Cationic Clathrate of Type-III $\text{Ge}_{172-x}\text{P}_x\text{Te}_y$ ($y \approx 21.5$, $x \approx 2y$): Synthesis, Crystal Structure and Thermoelectric Properties. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 8272–8279.

4) N. S. Abramchuk, W. Carrillo-Cabrera, I. Veremchuk, N. Oeschler, A.V. Olenov, Y. Prots, U. Burkhardt, E.V. Dikarev, J. Grin, A.V. Shevelkov. Homo- and Heterovalent Substitutions in the New Clathrates I $\text{Si}_{30}\text{P}_{16}\text{Te}_{8-x}\text{Se}_x$ and $\text{Si}_{30+x}\text{P}_{16-x}\text{Te}_{8-x}\text{Br}_x$: Synthesis, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties. *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11396–11405.

5) M.A. Kirsanova, A.V. Olenov, A.M. Abakumov, M.A. Bykov, A.V. Shevelkov. Extension of the clathrate family: Type-X clathrate $\text{Ge}_{79}\text{P}_{29}\text{S}_{18}\text{Te}_6$. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 2371–2374.



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Анохин Е.О.*, Трусов Л.А.* , Васильев А.В.**

* *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail anokhin.evgeny@gmail.com*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Наночастицы гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ имеют сильно анизотропную пластинчатую форму и характеризуются сильным взаимодействием с магнитными полями вследствие наличия у них большого постоянного магнитного момента. Использование жидкостей на основе таких частиц перспективно в медицине для направленной доставки лекарств, гипертермии опухолей и МРТ-диагностики, в магнитооптике для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками, а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур.

В работе описаны характерные свойства стабильных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция, обладающих высокой остаточной намагниченностью, полученных термостратификацией стекла в системе $\text{Na}_2\text{O-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$.

Согласно данным ПЭМ, коллоидные частицы имеют пластинчатую форму с толщиной пластинки 5-10 нм и диаметром 30-200 нм в зависимости от образца. РФА подтвердил, что частицы обладают структурой замещённого алюминия гексаферрита стронция. Измерения магнитных данных высушенных частиц показали, что частицы являются магнитотвёрдыми с коэрцитивной силой 1200-5600 Э и намагниченностью насыщения 25-50 э.м.е./г.

Стабильность водных коллоидных растворов гексаферрита стронция исследована методом динамического светорассеивания в зависимости от кислотности и ионной силы среды. Обнаружено, что коллоидные растворы стабильны в диапазоне $\text{pH} = 1.5 - 4.5$ и концентрации электролита до 50 ммоль/л (NaCl).

Поскольку частицы обладают постоянным магнитным моментом, коллоидные растворы чувствительны к наличию внешнего магнитного поля. Так 50% и 95% от величины намагниченности насыщения достигаются при полях 5 и 150 Э соответственно. Поворот анизотропных частиц вслед за внешним магнитным полем приводит к появлению магнитооптического эффекта – зависимости оптического пропускания от направления магнитного поля. Различие оптического пропускания наблюдается в области малых полей

вплоть до 4 Э. В переменных магнитных полях магнитооптический эффект наблюдается вплоть до частот величиной 1 000 Гц.

Также коллоидные частицы могут быть переведены в неводные среды (хлороформ, гептан). Было показано, что частицы гексаферрита стронция в подобных растворах существуют в виде больших агрегатов (более 400 нм в диаметре). Стабильность подобных систем может быть достигнута использованием соответствующих поверхностно-активных веществ.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-03-31598.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ И ГИДРОКСИДОВ МАРГАНЦА

Антипин Д.М.^{*}, Истомина С.Я.^{**}, Баранчиков А.Е.^{***}

^{*} Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 3 курс

^{**} Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

^{***} Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

Щелочные топливные элементы (ЩТЭ) с твердым электролитом (Solidalkalinefuelcell, SAFC) – перспективные альтернативные химические источники энергии. Основной особенностью ЩТЭ является возможность использования в качестве катализаторов электродных реакций материалов, не содержащих благородные металлы. Было показано, что в качестве катализатора реакции восстановления кислорода на катоде могут выступать различные оксиды переходных металлов. При этом максимальной активностью обладают оксиды, в которых катион переходного металла имеет электронную конфигурацию d^4 [1]. Одними из активных катализаторов восстановления кислорода являются оксиды марганца (III) (Mn_2O_3 , $MnOOH$ и др.).

В качестве объектов исследования был выбран $MnOOH$, а также полученные из него оксиды марганца Mn_2O_3 и β - MnO_2 (пирролюзит). $MnOOH$ синтезировали при взаимодействии водного раствора $MnSO_4$ и сахарозы с раствором $KMnO_4$ в кислой среде (HNO_3) [2].

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и термогравиметрии (ТГ). Установлено, что полученный $MnOOH$ представляет собой γ - $MnOOH$ (манганит) с небольшим количеством полиморфной модификации – α - $MnOOH$ (гроутит) [3]. Отсутствие примесных ионов показывают результаты РСМА. СЭМ $MnOOH$ свидетельствует об образовании частиц разной морфологии, имеющих размеры (10-200 нм) (Рис.1). Изучено термическое разложение $MnOOH$ на воздухе, в токе кислорода и аргона. В качестве продуктов разложения на воздухе установлено образование Mn_2O_3 и β - MnO_2 . На основании полученных результатов проведен выбор условий синтеза данных оксидов. Показано, что образование Mn_2O_3 наблюдается при минимальной температуре 600°C на воздухе, тогда как MnO_2 – 240°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант номер 13-03-91054-НЦНИ_а.

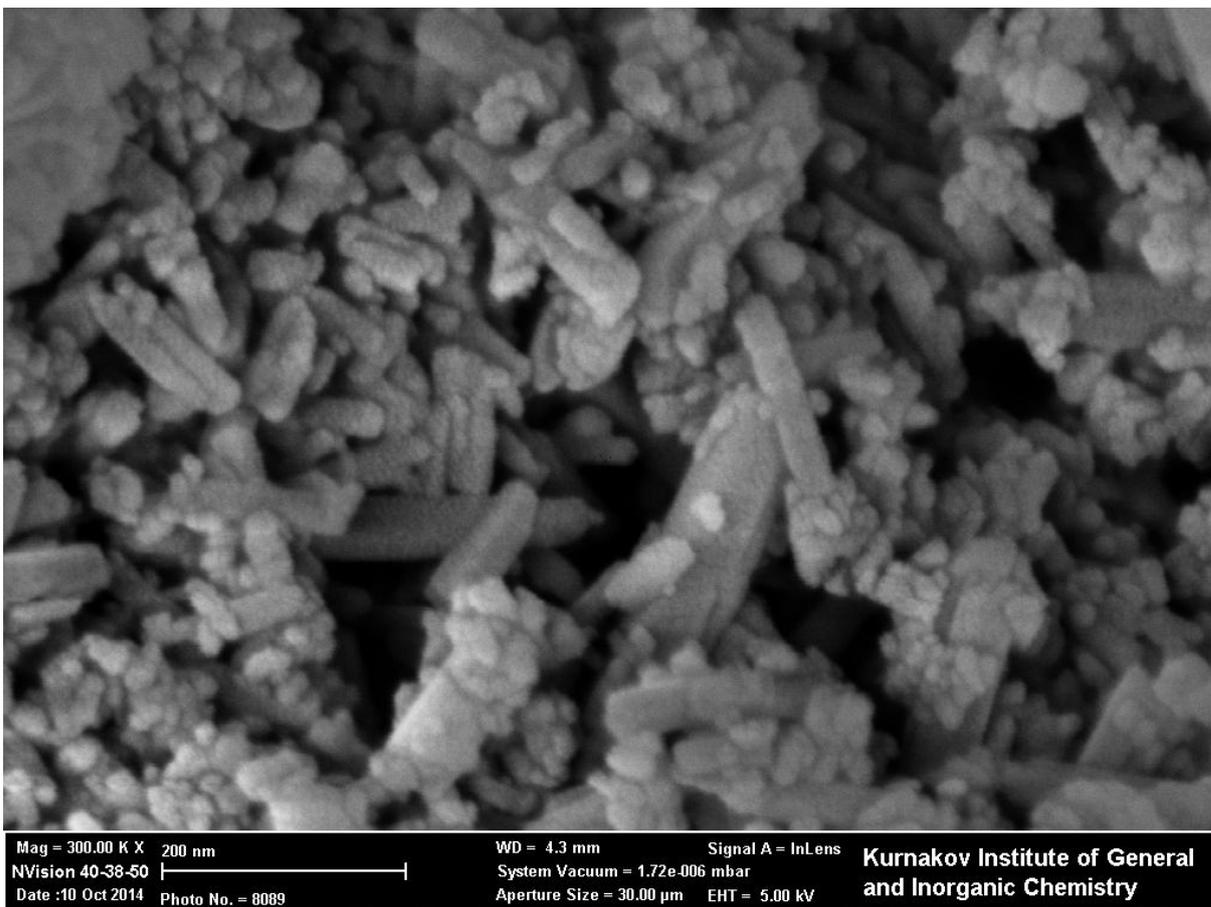


Рис. 1. Микрофотография MnOOH

- [1] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn. *Nature Chem.* 3(2011) 546-550.
- [2] V. M. B. Crisostomo, J. K. Ngala, S. Alia, A. Doble, C. Morein, C. Chen, X. Shen, S. L. Suib. *Chem. Mater.* 19 (2007) 1832-1839.
- [3] T. Kohler, T. Armbruster, E. Libowitzky. *J. Solid State Chem.* 133 (1997) 486-500 (1997)

НАНОКОМПОЗИТ ПОЛУПРОВОДНИК-ФЕРРОМАГНЕТИК НА БАЗЕ СИСТЕМЫ $ZnSnAs_2$ - $MnAs$

Аронов А.Н.^{*}, Федорченко И.В.^{*}, Маренкин С.Ф.^{*}, Кочура А.В.^{**}

^{*} *Лаборатория полупроводниковых и диэлектрических материалов
института общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Россия, e-mail Aronov_AN@mail.ru*

^{**} *Юго-Западный государственный университет, 305040, Курск, Россия*

Наноконпозиты полупроводник-ферромагнетик являются перспективными материалами спинтроники. Структура таких материалов является объемным аналогом спиновых вентилей на основе тонкопленочных структур (рис. 1).

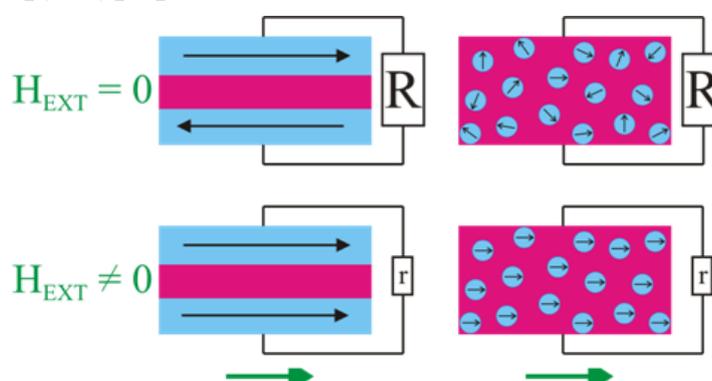


Рис. 1. Пример работы спинового вентиля, выполненного на базе тонкопленочных структур и в объемной структуре.

В отсутствии магнитного поля моменты ферромагнитных кластеров ориентированы произвольным образом, что соответствует большому сопротивлению. При приложении внешнего поля, магнитные моменты выстраиваются вдоль линий напряженности этого поля, что изменяет сопротивление структуры. Основным требованием при создании магнитной гранулированной структуры является четкая граница раздела между немагнетиком и ферромагнитными нанокластерами. Данная работа посвящена созданию такой структуры [1]. В качестве полупроводника был выбран $ZnSnAs_2$, а ферромагнетика $MnAs$. Комплексом методов физико-химического анализа была составлена диаграмма фазовых равновесий в системе $ZnSnAs_2$ - $MnAs$ (рис. 2).

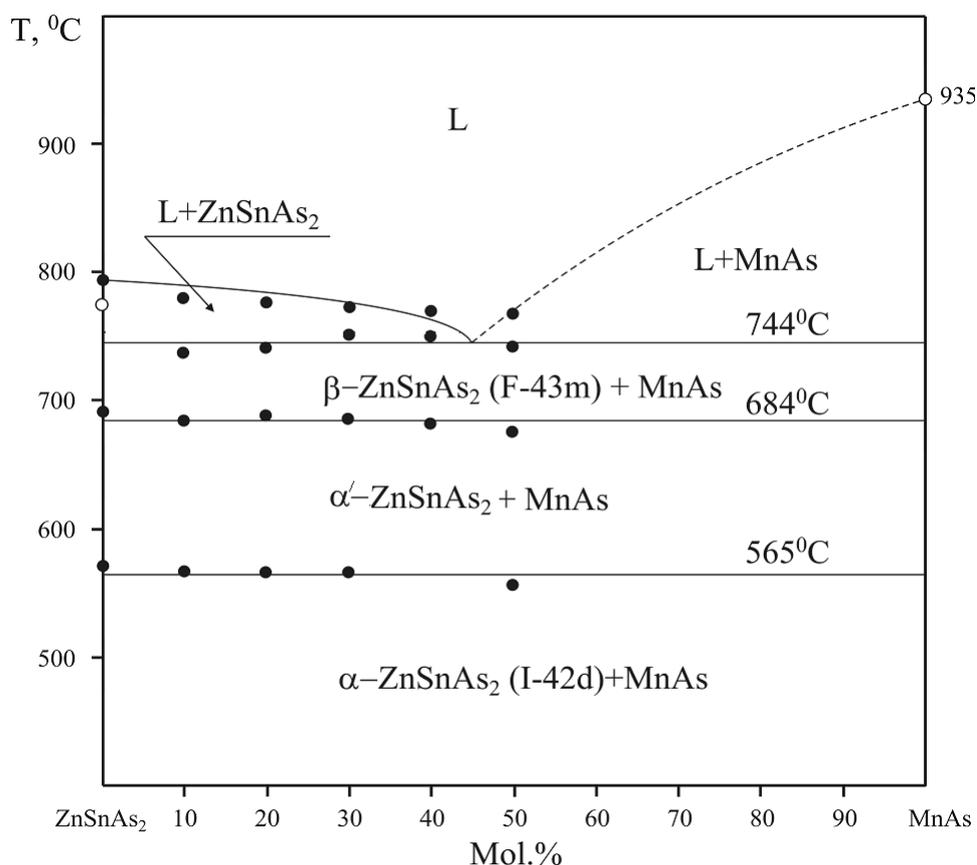


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы ZnSnAs₂-MnAs.

С учетом полученных данных были синтезированы наноконпозиты на основе ZnSnAs₂ с различным содержанием арсенида марганца [2]. Идентификацию образцов проводили с помощью РФА, SEM. Магнитные свойства образцов изучались с помощью магнетометра Cryogenic. Температура Кюри образцов составляла 320-330К, что хорошо согласуется с магнитными свойствами антимонида марганца.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-1454.2014.3.

[1] Irina V. Fedorchenko, Alexey V. Kochura, Sergey F. Marenkin, Alexey N. Aronov et al. *IEEE transactions on magnetics* 48, №4 (2012) 1581-1584.

[2] Irina V. Fedorchenko, Alexey .N. Aronov, Sergey F. Marenkin et al. / Phase diagram of the ZnSnAs₂-MnAs system / *Journal of Alloys and Compounds* (submitted for publication).

СИНТЕЗ МИКРОСФЕРНЫХ МАСОК ИЗ КОЛЛОИДНЫХ МИКРОЧАСТИЦ SiO_2 И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

Бахия Т. *, Климонский С.О. *, Степанов А.Л. **

**Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва 119991, Ленинские Горы
E-mail: crbakhia@list.ru*

*** Казанский Физико-технический институт, Казань 420029, Сибирский тракт, 10/7*

Высокодозовая имплантация ионов металлов через микросферные маски может применяться для получения дифракционных элементов, рассчитанных как на видимый, так и на ультрафиолетовый диапазоны. Для получения масок требуются сферические частицы с достаточно узким распределением по диаметру. Наиболее известным методом их синтеза является метод Штобера, заключающийся в гидролизе тетроэтоксисилана $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (ТЭОС) в присутствии аммиака в качестве катализатора [1]. Однако получение данным методом частиц с требуемым стандартным отклонением оказывается затруднительным, в особенности при диаметре менее 200 нм.

Целью нашей работы была имплантация ионов Ag^+ через микросферную маску и изучение свойств полученного материала. В процессе выполнения работы решались следующие задачи: синтез узкодисперсных коллоидных микрочастиц SiO_2 ; подбор условий синтеза для получения однослойных пленок; высокодозовая имплантация ионов Ag^+ в стеклянную подложку через микросферную маску; изучение спектров пропускания полученных образцов.

Микрочастицы SiO_2 изготавливались путем дорастивания зародышей, синтезированных по методу Штобера. Разработанная нами методика дорастивания [2] заключалась в том, что: а) рост микрочастиц происходил при комнатной температуре; б) добавление ТЭОСа производилось мелкими порциями через каждые 10 мин; в) количество введенного в раствор ТЭОСа удваивалось каждый час и, соответственно, диаметр микрочастиц SiO_2 удваивался каждые 3 часа.

Пленки были получены методом вертикального осаждения [3]. Данный метод был выбран нами из-за возможности получения пленок с одинаковой ориентацией доменов на большой площади. Для получения монослоев подбирались концентрация частиц в растворе и скорость их осаждения.

Нами были выращены пленки коллоидных кристаллов разной толщины, в том числе близкие к монослойным. Было установлено, что в процессе роста пленок происходит истощение коллоидного раствора, приводящее к постепенному истончению пленок вплоть до монослоя.

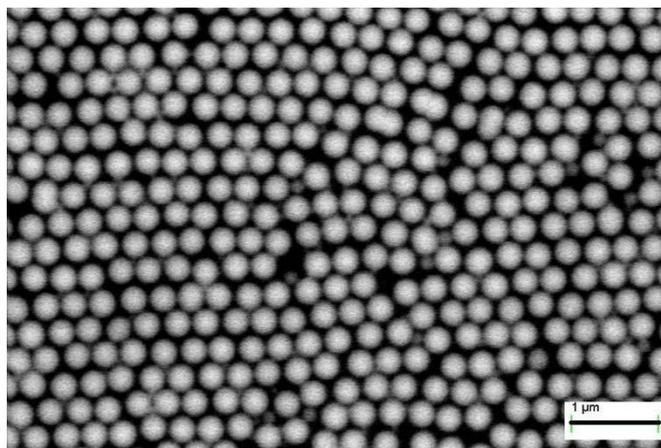


Рис. 1. Электронномикроскопическое изображение одной из микросферных масок

Была проведена имплантация стеклянных пластин ионами Ag^+ через полученные микросферные маски и изучены оптические свойства имплантированного слоя. В спектрах поглощения имплантированных образцов был обнаружен максимум, связанный с плазмонным резонансом на поверхности наночастиц серебра.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 13-03-91151-ГФЕН_а.

[1]. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. *J. of Colloid and Interface Sci.* 26 (1968) 62-69.

[2]. Климонский С.О., Бахия Т., Кнотько А.В., Лукашин А.В. *Доклады АН 457 (2014) 50-52.*

[3]. Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V. *Chem. Mater.* 11 (1999) 2132-2140.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДЛОЖЕК Ag-TiO₂ С ЭФФЕКТОМ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Белич Н.А., Григорьева А.В.

*Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail nicolaynin@gmail.com*

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) или поверхностно - усиленная Рамановская спектроскопия является высокочувствительным оптическим методом определения и исследования широкого класса соединений. В ГКР - спектроскопии усиление сигнала происходит, когда аналит находится вблизи наночастицы металла, на которой возбуждён плазмонный резонанс. Нами был выбран подход, связанный с созданием ГКР - активных подложек.

Анодированием титановой фольги была получена серия подложек Ti/TiO₂. Затем подложки были подвергнуты отжигу при 400°C в течение 6 часов. Согласно данным рентгенофазового анализа, аморфный диоксид титана в данных условиях полностью переходит в анатаз. Далее на подложки было нанесено серебро с использованием следующих методов: термическое разложение аэрозоля [Ag(NH₃)₂]OH, магнетронное напыление серебра и фотохимическое разложение AgNO₃. Микроструктура образцов исследовалась с помощью растровой электронной микроскопии. Для анализа ГКР - активности подложек использовались модельные аналиты родамин 6Ж и метиленовый синий.

Было определено, что шероховатые подложки на основе анодного оксида титана намного эффективнее относительно гладких поверхностей, таких как слюда. Показано, что магнетронное напыление - наиболее эффективный и экспрессный метод нанесения серебра на подложки. Оптимальная толщина слоя серебра составила 10 нм. Минимальный предел обнаружения был получен для метиленового синего и составил 10⁻¹⁰ М.

СПОСОБЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

Белова Е.И.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: elizaveta.belova@outlook.com*

Твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ представляют особый интерес в качестве медьсодержащих ВТСП, катодного материала для топливных элементов и катализаторов. Эти системы имеют высокую электронную и кислород-ионную проводимость. Синтез $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ зачастую включает использование углеродсодержащих прекурсоров, однако их использование может сопровождаться карбонатным загрязнением вследствие образования незначительного количества оксокарбоната, встроенного в кристаллическую решетку основного соединения. Выявление встроенного оксокарбоната представляет собой трудноразрешимую задачу. Образование оксокарбонатов наиболее характерно для соединений бария ввиду их высокой термической устойчивости.

В работе ставится задача выявления физико-химических параметров $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, наиболее чувствительных к внедрению карбонатных групп, по изменению которых можно судить о наличии карбонатного загрязнения. С этой целью в работе были синтезированы образцы $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ в условиях, исключающих карбонатное загрязнение. Для сопоставления свойств использовали образцы, полученные с использованием карбонатных прекурсоров. Сравнивали значения параметров элементарной ячейки, ИК-спектры, а также энтальпии образования из простых веществ и бинарных оксидов.

Для смешения исходных реагентов навески исходных веществ La_2O_3 , BaO_2 , (BaCO_3) и CuO поместили в барабан агатовой шаровой мельницы в атмосфере сухого азота и совместно измельчали 3 раза по 15 минут в среде тетрахлорида углерода. Необходимый для синтеза La_2O_3 получали путем термического разложения $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нагревании до 1150°C в течение 12 час. Полученную смесь высушивали в вакуумном сушильном шкафу. Синтез веществ проводили в алундовом тигле, в электрической печи при 1150°C в течение суток с последующим охлаждением в эксикаторе. Время разогрева до рабочей температуры составляло 2 часа. Для стандартизации состава $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ по кислороду образцы дополнительно отжигали в токе кислорода при 600°C в течение суток.

Согласно данным РФА во всех случаях были получены однофазные образцы с практически одинаковыми параметрами a . Параметры образца полученного из пероксида бария составляли $a = 3.79520(4)$, $c = 13.3441(2)$, а из карбоната бария – $a = 3.79550(4)$, $c = 13.3574(2)$, соответственно.

Таким образом, исходя из увеличения параметра элементарной ячейки c можно сделать предположение о возможном внедрении карбонатных групп в кристаллическую структуру $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.

Такое предположение косвенно подтверждается результатами ИК-спектроскопии (рис. 1). В спектре образца, синтезированного с использованием BaO_2 , отсутствуют какие-либо характеристические линии, в отличие от образца, полученного из карбоната бария.

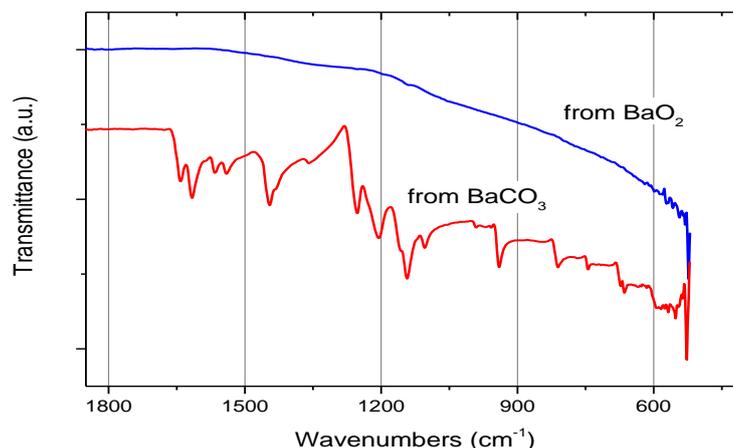


Рис. 1. ИК-спектры образцов $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{3.91}$

Весьма чувствительными к внедрению небольших количеств карбонатных групп оказались термодинамические свойства $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{3.91}$. Для образца, полученного из BaO_2 , энтальпия образования из оксидов составила $\Delta_{\text{ox}}H^\circ_{298,15} -50,5 \pm 2,5$ кДж/моль, в то время как для полученного из карбоната бария: $-36,4 \pm 2,7$

Величина энтальпии образования $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{3.91}$, полученного из BaCO_3 в пределах ошибок совпадает с известными литературными данными ($\Delta_{\text{ox}}H^\circ_{298,15} = -35,0 \pm 1,6$ кДж/моль [1]). Для синтеза образцов авторы работы [1] использовали карбонат бария. Таким образом, энтальпия образования образца, синтезированного из BaO_2 , отличается от образцов, полученных из BaCO_3 почти на 15 кДж/моль. Это различие лежит за пределами погрешности определения энтальпии образования. Следует отметить, что образец $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{3.91}$, полученный из BaO_2 , является более термодинамически устойчивым, чем образец, синтезированный из BaCO_3 ,

На основании анализа полученных данных можно сделать вывод, что карбонизация оказывает существенное влияние на термодинамические свойства $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cu}_{3.91}$. Даже незначительно увеличение параметра элементарной ячейки c ($\sim 0,009$ Å) вызывает заметное изменение энергии кристаллической решетки почти на 15 кДж/моль и, как следствие, энтальпии образования.

[1] Y. Idemoto, Y. Yasuda, K. Fueki. *Physica C*. 243 (1995) 35-42.

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{PrSrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ K_2NiF_4

Бер А.П., Истомин С.Я., Жарикова Э.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Цель работы состояла в получении и рентгенографическом исследовании оксидов состава $\text{PrSr}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_4$, которые имеют структуру K_2NiF_4 . Частичное замещение кобальта на железо в PrSrCoO_4 может решить проблему высокого КТР кобальт-содержащих оксидов, при этом не будет утеряна хорошая электронная проводимость.

Образцы $\text{PrSrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$, $x=0.5, 0.65, 0.75$ были получены обжигом стехиометрических смесей Pr_6O_{11} , SrCO_3 , Co_3O_4 и Fe_2O_3 в муфельной печи при $t = 950^\circ\text{C}$ с последующим отжигом при 1350°C . Рентгенограммы однофазных образцов $\text{PrSrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ $x=0.5, 0.65, 0.75$ были проиндексированы в тетрагональной сингонии. Параметры элементарных ячеек полученных фаз составляют: для $\text{PrSrCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$ $a = 3.8289(3) \text{ \AA}$, $c = 12.481(2) \text{ \AA}$, $\text{PrSrCo}_{0.35}\text{Fe}_{0.65}\text{O}_4$ $a = 3.8408(3) \text{ \AA}$, $c = 12.524(3) \text{ \AA}$, $\text{PrSrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ $a = 3.8258(6) \text{ \AA}$, $c = 12.463(4) \text{ \AA}$.

Полученные образцы были изучены при помощи термогравиметрии на воздухе. Установлено наличие лишь небольшой потери массы образцами $\text{PrSrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ и $\text{PrSrCo}_{0.35}\text{Fe}_{0.65}\text{O}_4$. Это свидетельствует об отсутствии влияния эффекта “химического расширения” на высокотемпературные свойства полученных оксидов.

Измерения высокотемпературной электропроводности образцов на воздухе показали полупроводниковый характер температурной зависимости электропроводности. Величины электропроводности составляют 26 См/см и 7 См/см для $\text{PrSrCo}_{0.35}\text{Fe}_{0.65}\text{O}_4$ и $\text{PrSrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, соответственно.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ С ПОДСЛОЯМИ Y_2O_3 МЕТОДОМ МОСVD

Бикмухаметов И.И., Щукин А.Е.

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
my_mail.91@mail.ru*

Сверхпроводящие материалы являются одними из наиболее перспективных в электроэнергетике и создания устройств на основе магнитов из-за возможности переносить гигантские токи без потерь энергии, а также участвовать в создании сильных магнитных полей.

Однако широкое применение сверхпроводников ограничено их стоимостью. Одним из решений данной проблемы является переход от технологий термического испарения в высоком вакууме к технологии химического осаждения из газовой фазы металл-органических прекурсоров (МОСVD).

Для увеличения критического тока необходимо наращивать толщину сверхпроводящего слоя, однако с ростом толщины появляется все больше кристаллитов примесной а-ориентации. Чтобы предотвратить этот эффект, мы чередовали $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с слоями Y_2O_3 . В нашей работе мы синтезировали и исследовали многослойные пленки ВТСII на подложке Hastelloy/ $Al_2O_3/Y_2O_3/IBAD-MgO/epi-MgO/LaMnO_3/(CeGd)O_x$. Полученные образцы продемонстрировали более высокие значения критического тока, а также высокую устойчивость к магнитному полю, по сравнению с образцами без прослоек (Рис. 1).

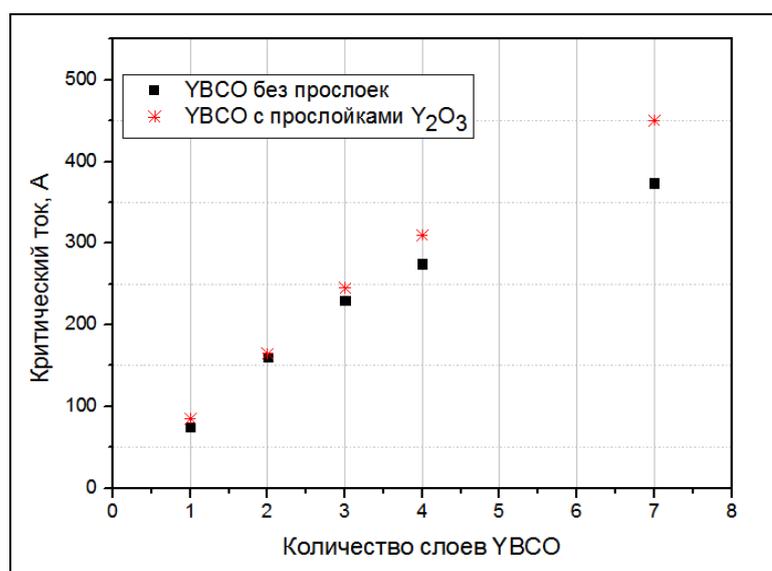


Рис. 1. Зависимость критического тока от количества слоев YBCO с прослойками Y_2O_3 и без.

Пленка, состоящая из 7 слоев ВТСП с прослойками из Y_2O_3 , имела критический ток на уровне 450 А, при толщине пленки 2 мкм, плотность критического тока составила 1,88 МА/см².

Пленки были исследованы методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Помимо достижения лучших токопроводящих характеристик, была доказана возможность подавления роста примесной *a*-ориентации путем введения прослоек оксида иттрия.

НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ НИКЕЛЯ С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ Cu_2Sb

Брусинский Н.А.^{*}, Казаков С.М.^{**}, Чаркин Д.О.^{**}, Шевельков А.В.^{**}

^{*} Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail brusinskiy95@mail.ru

^{**} Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Теллуриды и теллурид-селениды никеля с содержанием металла ~ 60% кристаллизуются близко к купростибиту Cu_2Sb и демонстрируют набор его сверхструктурных вариантов: моноклинный Ni_3Te_2 ($\equiv \text{Ni}_{1.5}\text{Te}$), ромбический $\text{Ni}_{2.88}\text{Te}_2$ ($\equiv \text{Ni}_{1.44}\text{Te}$), а также ее неискаженный вариант $\text{Ni}_3(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)_2$ ($\equiv \text{Ni}_{1.5}\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$; $y = 0.12 - 0.60$) [1 – 3] (Рис. 1). Их относительно структурное родство со сверхпроводящими арсенидами железа, а также проявление сверхпроводимости при 1- 5 К у пниктидов никеля делают эти соединения интересными объектами для исследований их магнитных и транспортных свойств. Однако, к настоящему моменту не только свойства, но точный состав (границы областей гомогенности твердых растворов) большинства из них точно не установлены.

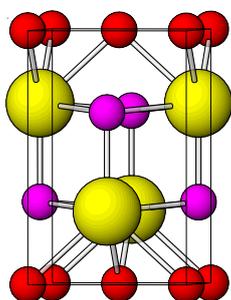


Рис. 1. Структура $\text{Ni}_3\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$

В настоящей работе изучены различные варианты катионного и анионного замещения в структуре тетрагонального твердого раствора $\text{Ni}_3\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ [2] при $x = 1$. Наиболее протяженными оказались твердые растворы замещения никеля его ближайшими «ранними» аналогами – железом кобальтом: протяженность твердых растворов $\text{Ni}_{3-y}\text{M}_y\text{TeSe}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$) достигает $y \leq 1.5$ (т.е. замещение до 50% атомов никеля), что существенно шире, чем у родственного твердого раствора $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ [3]. Напротив, замещение Ni на Cr протекает в очень незначительных количествах ($y < 0.4$), а Mn, V, Cu, Pt вовсе не встраиваются в решетку Ni_3TeSe , что, возможно, связано с существенным различием в размерах и электроотрицательности M и Ni. Интересно, что при увеличении степени замещения x в твердом растворе $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{TeSe}$ происходит незначительное уменьшение объема элементарной ячейки, что видно из сдвига положения линий в высокоугловую область, в то время как для твердого раствора $\text{Ni}_{3-y}\text{Fe}_y\text{TeSe}$ наблюдается обратная картина. Рентгенограммы твердого раствора $\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{TeSe}$ с $x = 0 - 1.4$ приведены на Рис. 2.

Замещение Te на As, Sb и Sn в $\text{Ni}_3\text{Te}_{2-x}\text{Se}_x$ возможно в очень незначительных количествах (не далее $\text{Ni}_3\text{Ch}_{1.9}\text{X}_{0.1}$, Ch – халькоген, X – элемент 14 или 15 группы). Замещение Se на S приводит к существенному

усложнению рентгенограмм, которое пока не удается приписать распаду на упорядоченные фазы или общему понижению симметрии.

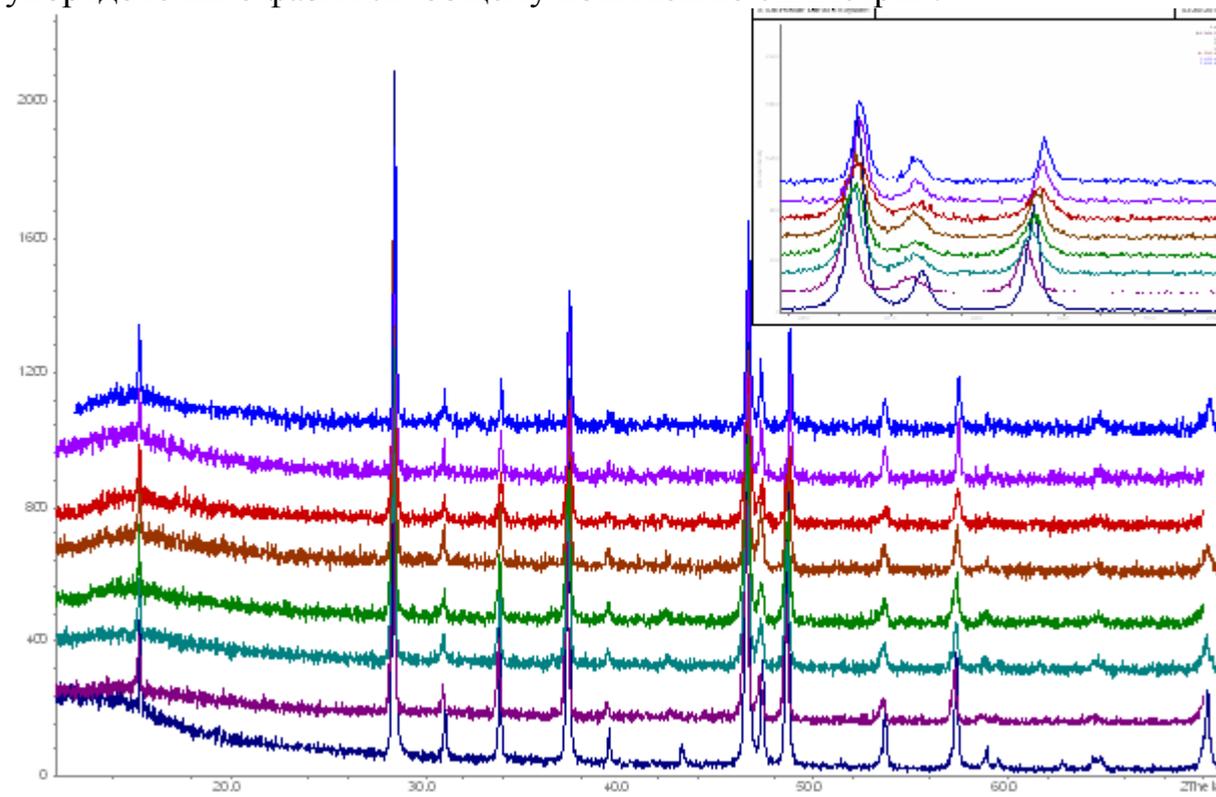


Рис. 2. Рентгенограммы образцов состава $Ni_{3-y}Co_ySeTe$ (снизу вверх): $y = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$. На врезке ($2\theta = 46 - 54^\circ$) виден сдвиг положения пиков в высокоугловую область.

Работа поддержана РФФ, грант №14-13-00089.

- [1] L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk. *J. Alloys Compd.* 376 (2004) 131–138.
- [2] E. Røst, E. Vestersjø. *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2118-2134.
- [3] E. Røst, G . Akesson. *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 3662-3670.

ВЛИЯНИЕ Co(II,III) НА КИСЛОТНЫЕ, ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SnO₂

Владимирова С.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
vladimirova.lagytina@gmail.com*

Наибольшее практическое применение нанокристаллический диоксид олова находит для создания полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа, что обусловлено его физическими и химическими свойствами. Во-первых, он является широкозонным полупроводником n-типа, вследствие чего электропроводность SnO₂ оказывается чрезвычайно чувствительной к состоянию поверхности как раз в той области температур 300-800 К, для которой на поверхности оксидов наблюдаются окислительно-восстановительные реакции. Во-вторых, поверхность диоксида олова обладает высокими адсорбционными свойствами и реакционной способностью, которые обусловлены наличием свободных электронов в зоне проводимости полупроводника, поверхностных и объемных кислородных вакансий, а также активного хемосорбированного кислорода. Однако низкая селективность не позволяет выделить вклад молекул данного типа в газовой фазе в суммарный электрический сигнал. Одним из способов улучшения селективности является введение модификаторов – благородных металлов и оксидов переходных элементов [1]. Введение примесей неизбежно оказывает влияние на тип и концентрацию активных центров на поверхности материалов, что определяет их электрические, каталитические и сенсорные свойства.

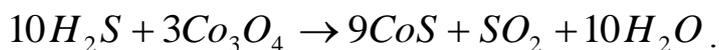
Использование в качестве модификатора оксида Co(II,III) представляет интерес, поскольку это соединение может выступать в качестве катализатора реакций окисления. Целью настоящей работы является синтез нанокристаллического SnO₂, модифицированного Co(II,III), и установление взаимосвязи между кислотными, окислительными и сенсорными свойствами полученного материала при взаимодействии с газами различной химической природы.

Нанокристаллический диоксид олова SnO₂ синтезировали термическим разложением геля α-оловянной кислоты, осажденного из раствора SnCl₄ водным раствором аммиака, с последующим отжигом при температуре 750 °С. Для получения образцов состава $x = \frac{[Co]}{[Co] + [Sn]} = 0.05$ и 0.10, порошок пропитывали рассчитанным количеством раствора Co(NO₃)₂ и отжигали в течение 24 часов при температуре 450 °С. Фазовый состав и микроструктура образцов охарактеризованы методами рентгеновской

дифракции и низкотемпературной адсорбции азота. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определено электронное состояние элементов. Кислотные и окислительные свойства исследованы методами термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД–NH₃) и термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ–H₂). Сенсорные свойства определены по отношению к газам H₂S, CO и NH₃ по результатам измерений электропроводности толстых пленок в воздухе и в газовой смеси, содержащей детектируемый газ.

По данным рентгенофазового анализа полученные образцы являются однофазными, в спектрах рентгеновской дифракции детектируется единственная кристаллическая фаза – SnO₂ (касситерит). Методом РФЭС показано, что кобальт в образцах присутствует в смешанной степени окисления (II,III). Введение Co(II,III) приводит к изменению окислительных и кислотных свойств SnO₂. Методом ТПВ–H₂ выявлено смещение максимума поглощения водорода при восстановлении SnO₂ в область низких температур, что указывает на увеличение окислительной активности материала при введении кобальта. По данным ТПД–NH₃ концентрация брэнстедовских кислотных центров на поверхности синтезированных материалов возрастает с увеличением концентрации кобальта в образцах.

Введение Co(II,III) приводит к уменьшению сенсорного сигнала SnO₂ при детектировании CO и NH₃. Это может быть связано с тем, что указанные газы окисляются при непосредственном взаимодействии с оксидом кобальта(II,III). При этом снижается вклад процесса их окисления кислородом, хемосорбированным на поверхности SnO₂, отвечающего за изменение электрофизических свойств полупроводника. Увеличение сенсорного сигнала SnO₂ при введении Co(II,III) обнаружено при детектировании сероводорода. Этот эффект обусловлен дополнительным химическим взаимодействием высокорезистивного оксида модификатора с сероводородом с образованием хорошо проводящего сульфида:



[1] Кривецкий В.В., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. *Успехи химии* 82 №10 (2013) 917 – 949.

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Володина М.О., Еремина Е.А., Гудилин Е.А.

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail yanmasha@yandex.ru*

Пиролизом аэрозоля аммиачных комплексов серебра при 600-800°C в присутствии суспензии оксида графена (GO) получены нанокomпозиты оксида графена и серебра.

Исследование графена и его производных в последнее время привлекают все более пристальное внимание в связи с интенсивным развитием цифровой электроники, наноэлектроники, оптики и сенсорики. Оксид графена, представляющий собой производное графена с большим количеством кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, а также дефектов решетки в плоскости углеродного листа, обладает рядом преимуществ. Оксид графена прост в получении химическими методами, совместим с биологическими объектами и, кроме того, его достаточно легко модифицировать, что делает его хорошим прекурсором для получения композитов.

В частности, модификация оксида графена аминogруппами обеспечивает положительный дзета-потенциал его поверхности. Это облегчает дополнительное электростатическое притяжение к поверхности оксида графена наночастиц серебра, обладающих отрицательным дзета-потенциалом поверхности при стандартных методах синтеза. Также аминирование делает возможным контролировать заряд композита за счет изменения pH среды.

Пиролиз проводили при разных температурах и разных соотношениях реагентов и анализировали площадь поверхности полученных образцов методом БЭТ. Площадь поверхности композита определяется вкладом двух составляющих: наночастиц серебра и частиц оксида графена, обладающего большим значением площади поверхности. Высокая концентрация ионов серебра в реакционной смеси (C(Ag):C(GO)=1:1) приводит к увеличению размера наночастиц серебра в составе композита и их агрегации, что значительно увеличивает вклад их площади поверхности в общую величину и, соответственно, уменьшает ее.

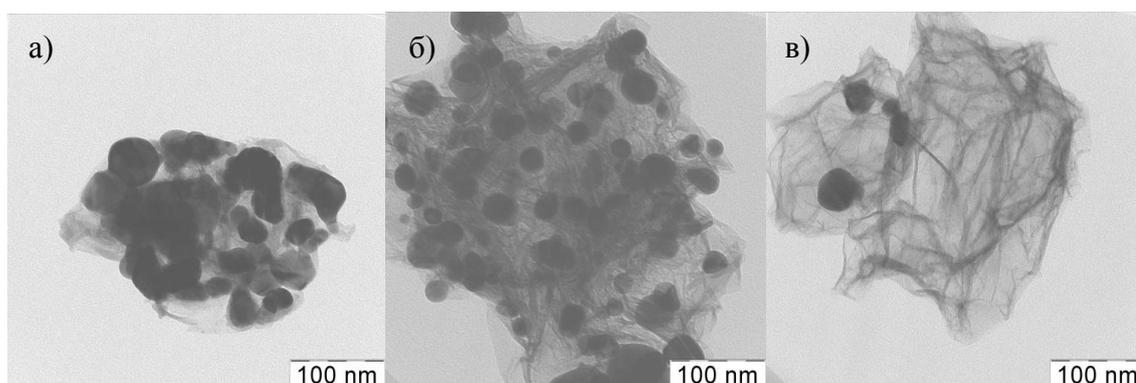


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образцов нанокompозита оксид графена – наночастицы серебра, синтезированных пиролизитически при 600 °С. Соотношение реагентов C(Ag):C(GO) а) 1:1, б) 1:10, в) 1:100.

При температуре 600°C и соотношении реагентов $C(Ag):C(GO)=1:10$ достигается площадь поверхности нанокompозита $100 \text{ м}^2/\text{г}$, что обеспечивает высокий коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния. Размер частиц нанокompозита 0,5-7 мкм, размер наночастиц металлического серебра $30 \pm 15 \text{ нм}$ (рис. 1).

Разработанная методика позволяет получать нанокompозиты оксида графена и серебра с высокой площадью поверхности и положительным дзета-потенциалом на ней, что позволяет увеличить эффективность использования методики гигантского комбинационного рассеяния в случае живых клеток, обычно обладающих отрицательным зарядом билипидной мембраны.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ НОВЫХ ДВОЙНЫХ ФОСФАТОВ $\text{Na}_3\text{M}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Y}, \text{Lu}$)

Воронина Ю.Д., Соловьев О.И., Спиридонов Ф.М.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
VJuliadm@gmail.com*

Ионные проводники на основе натрийсодержащих двойных фосфатов представляют существенный практический интерес для использования в высокотемпературных натрий-серных источниках тока, а также в качестве основы для селективных ион-проводящих мембран.

Несмотря на явный интерес к этому классу объектов, далеко не все соединения подробно исследованы так, например, ранее отмечалось существование двойного соединения состава $\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$ [1, 2], однако, сведения о его строении и функциональных свойствах отсутствовали.

Синтез двойных фосфатов проводили по уравнению:



После обжига реакционных смесей при 1000°C в течение 24 часов с подъемом температуры также в течение 24 часов методом РФА было установлено образование в них новой фазы, с набором линий сходным с таковым для двойного фосфата $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ типа NASICON и основной фазой из [1]. Окончательное исчезновение линий всех примесей отмечалось лишь после отжига при 1200°C в течение суток. Полученные вещества выглядели как умеренно спеченные порошки практически белого цвета, их рентгенограммы были проиндицированы по аналогии с известной тригональной модификацией двойного фосфата $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ типа NASICON.

Для исследования ионной проводимости на основе полученных однофазных образцов двойных фосфатов были приготовлены керамики. Для этого осуществляли холодное прессование в стальной пресс-форме с использованием насыщенного раствора ПВС в качестве связующего, добиться успешной прессовки без его применения не удалось. Спрессованные заготовки далее подвергали сушке на воздухе при $50\text{-}60^\circ\text{C}$ в течение 48 часов, а затем спеканию при температурах 1000 и 1200°C . Геометрическая плотность полученных после спекания керамических «таблеток» составляли около 65-75% относительно рентгенографических. Для проведения электрофизических измерений на плоские поверхности полученных «таблеток» механически наносили графит, после чего исследуемый образец зажимали между платиновыми контактами в

кварцевой измерительной ячейке, соединенной с импедансметром и помещенной в трубчатую электрическую печь.

Регистрацию спектров импеданса проводили в интервале 20-400°C с шагом 40°C и предварительной выдержкой 45 минут при заданной температуре перед измерением. Температурные зависимости удельной проводимости некоторых исследованных образцов, рассчитанные из спектров импеданса, представлены на рис. 1.

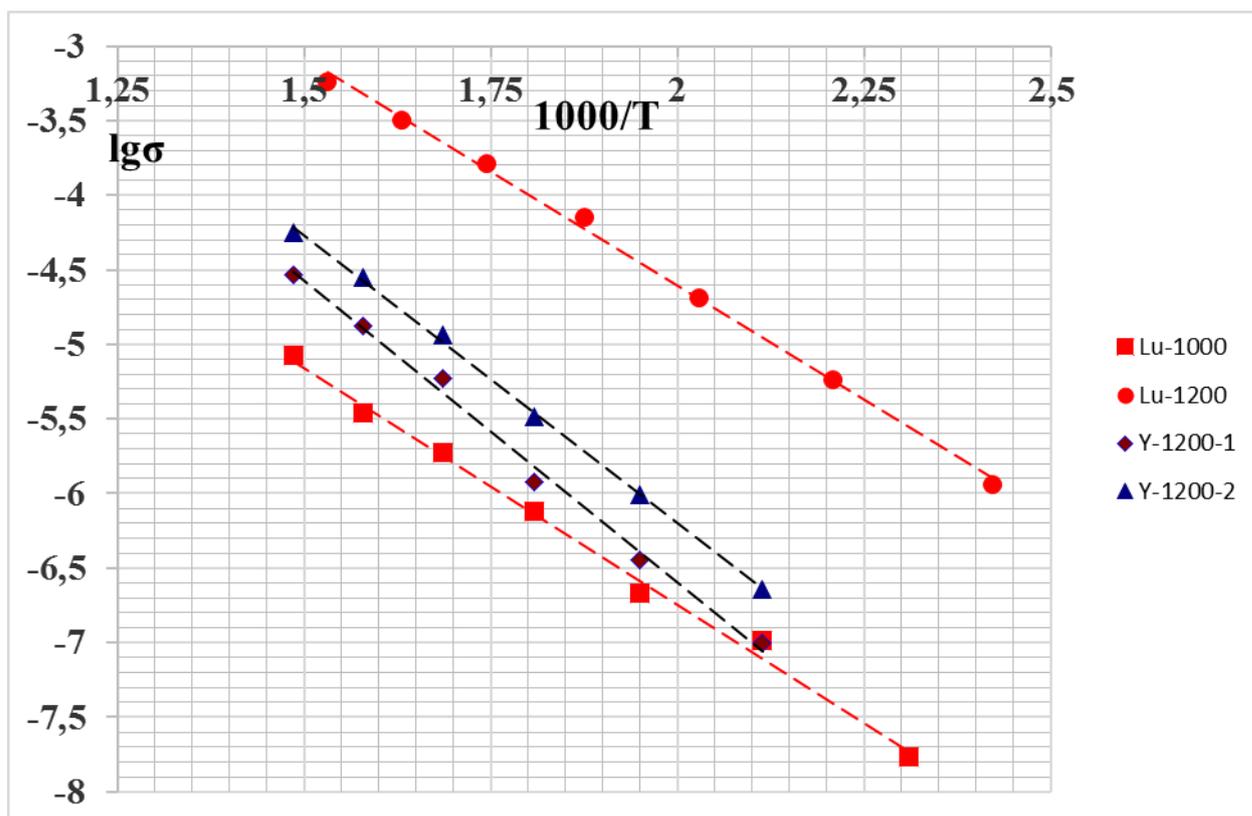


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости

[1] Г. В. Зимина, И. Н. Смирнова, С. И. Кудряшова, Ф. М. Спиридонов, И. Ф. Полетаев. *Журн. неорганической химии*. 35 (1990) 2134-2136.

[2] W. Szuszkiewicz, T. Znamierowska. *Thermochimica Acta* 188 (1991) 293-297.

РЕАКЦИИ СУПЕРОКСИД-АНИОНА В УСЛОВИЯХ РАЗРЯДА ЛИТИЙ-ВОЗДУШНОГО АККУМУЛЯТОРА

Гавриков А.В., Белова А.И.

Химический факультет Московского государственного университета

имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail

gavrikovalexandr@gmail.com

В настоящее время к разработке литий-воздушных аккумуляторов (ЛВА) привлекается все больше и больше внимания во всем мире, что связано с их рекордно высокой теоретической удельной емкостью и перспективой их использования в качестве источников тока для электротранспорта. В процессе разряда таких аккумуляторов металлический литиевый анод окисляется, и ионы лития переходят в электролит, а на катоде происходит восстановление молекулярного кислорода с образованием твердого продукта – пероксида лития. На данный момент наиболее перспективным катодным материалом для ЛВА является углерод, как коммерчески доступный и обладающий высокой каталитической активностью наряду с низким удельным весом. Было показано, что с использованием углеродных материалов в качестве катода ЛВА можно достичь удельной емкости до 16 А*ч/г. Тем не менее, коммерческой реализации таких аккумуляторов препятствует существенное падение емкости при перезаряде, связанное с деградацией углеродного электрода.

Ранее было показано, что в ходе разряда ЛВА в апротонных растворителях происходит одноэлектронное восстановление молекулярного кислорода до реакционно-способного супероксид-аниона, который в дальнейшем подвергается химическому диспропорционированию или электрохимическому восстановлению с образованием конечного продукта – пероксида лития, но также может вступать в химическое взаимодействие с углеродным положительным электродом и жидким электролитом, что приводит к быстрой деградации аккумулятора. Понимание процессов, происходящих с супероксид-радикалом при разряде ЛВА, может позволить подобрать условия для подавления побочных реакций супероксид-радикала с компонентами аккумулятора, а также для более эффективного образования пероксида лития.

Таким образом, целью данной работы является определение химических и электрохимических реакций с участием супероксид-аниона в ходе разряда ЛВА. Для изучения электрохимической активности супероксид-аниона в качестве электролита были использованы насыщенные растворы супероксида калия и кислорода в нескольких органических растворителях (ДМСО, ацетонитрил, N,N-диметилацетамид, тетраглим и сульфолан), достаточно стабильных к атаке супероксид-радикала и обладающих

различной сольватирующей способностью. Для повышения растворимости KO_2 в указанных растворителях в качестве комплексообразователя был использован 18-краун-6 эфир. В работе методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в трехэлектродной электрохимической ячейке была показана стабильность супероксид-аниона в присутствии больших катионов (TBA^+ , комплекс калия с краун-эфиром), и разложение в присутствии Li^+ . Были получены подтверждения гипотезы о диспропорционировании супероксид-аниона в процессе восстановления кислорода в присутствии катионов Li^+ . Исследование электрохимической активности супероксид-аниона в диметилсульфоксиде показало, что дальнейшее электрохимическое восстановление до пероксид-аниона не возможно на углеродных электродах, но возможно на поверхности золотого электрода.

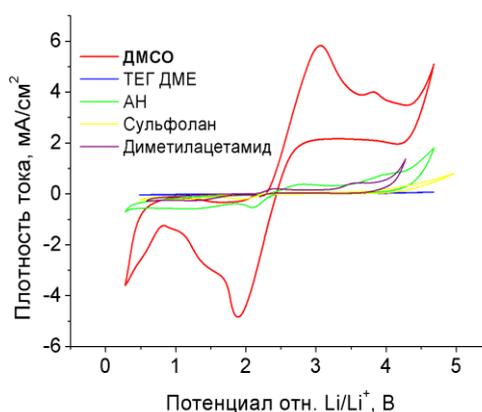


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы раствора супероксида калия с 18-краун-6 эфиром. Выбор ДМСО в качестве модельного растворителя для исследований реакций супероксид-аниона в процессе разряда ЛВА.

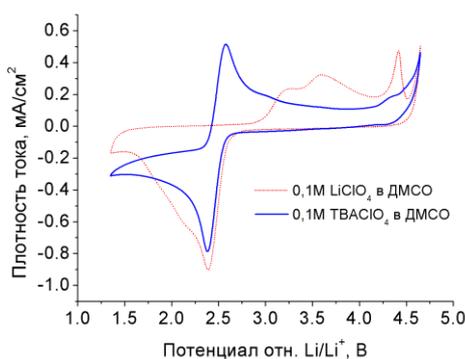


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы ДМСО, насыщенного кислородом в отсутствие и в присутствии катионов Li^+ . Влияние катионов лития на процессы восстановления кислорода и окисления продуктов разряда.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ Fe(II) И Co(II) С 2,6-БИС(3-R, 5-R'-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИДИНАМИ (R = H, CH₃, C₆H₅, *t*-But; R' = H, CH₃, CF₃)

Гевондян А.Г., Курносое Н.М., Ксенофонтова Т.Д.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail gevondyan46@yandex.ru

В комплексных соединениях Fe(II) с органическими, азотсодержащими лигандами [1], в ряде случаев проявляется спин-кроссовер. В качестве анионов в таких комплексах чаще всего выступают BF₄⁻, PF₆⁻. Известны производные Co(II) [2], Co(III), Fe(III), Mn(II), Mn(III) и Cr(II) [3], в которых также наблюдается спин-кроссовер.

В настоящей работе синтезированы координационные соединения Fe(II) и Co(II), потенциально способные проявлять спин-кроссовер со следующими азотсодержащими лигандами: 2,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-пиридином (L₁), 2,6-бис(пиразол-1-ил)пиридином (L₂), 2,6-бис(5-трифторметил-3-фенилпиразол-1-ил)пиридином (L₃), 2,6-бис(3-третбутилпиразол-1-ил)пиридином (L₄). В качестве противоионов выступили ClO₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, NO₃⁻.

Методом электронной спектроскопии определены составы образующихся комплексов Fe(II) и Co(II) с указанными лигандами. Для 2-х комплексов удалось оценить константы устойчивости:

Комплексный ион	pK ₁	pK ₂
[Co(L ₁) ₂] ²⁺	2.56(2)	7.89(4)
[Co(L ₂) ₂] ²⁺	3.48(3)	9.24(1)

Для выделения комплексов из раствора использовали соли Fe(II) и Co(II) с соответствующими анионами, кристаллы выделяли при медленном охлаждении. Состав выделенных соединений доказан с помощью масс-спектрометрии (ионизация бомбардировкой ускоренными атомами), ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) определены структуры [Fe(L₁)₂](ClO₄)₂, [Fe(L₂)₂](ClO₄)₂. На рис. 1 представлена структура комплекса Fe(II) с 2,6-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)-пиридином.

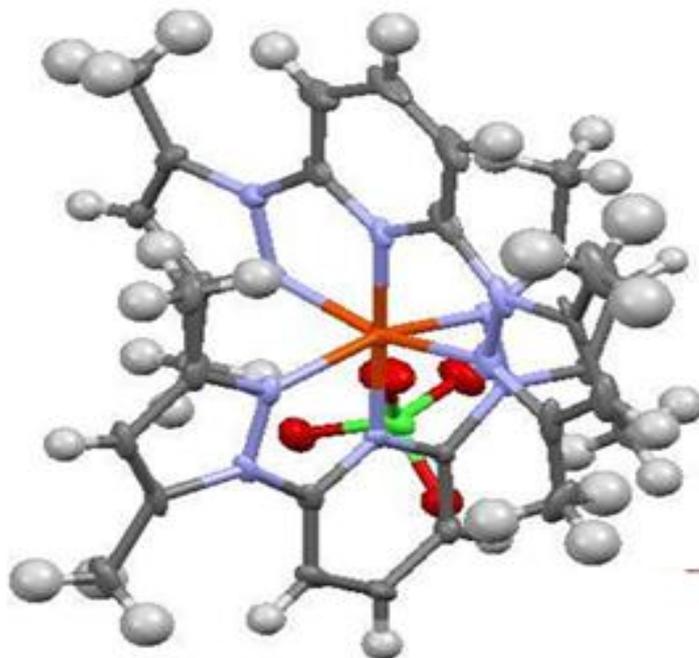


Рис. 1. Структура комплекса $[\text{Fe}(\text{L}_1)_2](\text{ClO}_4)_2$

Для $[\text{Fe}(\text{L}_1)_2](\text{ClO}_4)_2$ магнитный момент $\mu_{\text{эфф.}}$ составил 4,83 мБ; для $[\text{Fe}(\text{L}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$ $\mu_{\text{эфф.}}$ равен 4,72 мБ, что близко к теоретическому (4,89 мБ). Это свидетельствует о низкоспиновом состоянии иона Fe^{2+} в исследованных комплексах.

Авторы выражают благодарность проф. С.И. Троянову и Ю.М. Киселеву за постоянный интерес и помощь, оказанную в ходе работы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №13-03-00972).

[1] Malcolm A. Halcrow. *Coordination Chemistry Reviews* 253 (2009) 2493-2514.

[2] Sally Brooker, Paul G. Plieger, Boujemaа Moubaraki, Keth S. Murray. *Angew. Chem. Int. Ed* 38 (1999) 408-410.

[3] Yann Garcia, Philipp Gutlich. *Top Curr Chem* 234 (2004) 49-62.

ЗОНДОВАЯ МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ЯДРАХ ^{57}Fe КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЛОКАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУР МАНГАНИТОВ AMnO_3 ($A = \text{Bi}^{3+}, \text{Tl}^{3+}$)

Глазкова Я.С.^{*}, Белик А.А.^{**}, Соболев А.В.^{*}, Пресняков И.А.^{*}, Русаков В.С.^{***}

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail janglaz@bk.ru*

*** Национальный Институт Наук о Материалах (NIMS), Ибараки 305-0047, Цукуба, Япония*

**** Физический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Представлены результаты мессбауэровского исследования на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe манганитов $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ и $\text{TlMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$. Рассматриваемые соединения принадлежат к большому классу перовскитоподобных оксидов марганца (III), интерес к которым связан в первую очередь с входящими в их состав ян-теллеровскими катионами Mn^{3+} , для которых характерно проявление эффектов кооперативного орбитального упорядочения. Кроме того, манганит BiMnO_3 является мультиферроиком первого рода, для которого температура спонтанной электрической поляризации (T_C), связанной со “стереохимической активностью” 5s-электронной пары катионов Bi^{3+} , заметно превышает температуру магнитного упорядочения ($T_N < T_C$).

Мессбауэровские спектры образца $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$, измеренные в парамагнитной области температур ($T > T_N$) ниже температуры фазового перехода при $T_{00} \approx 413\text{K}$, были описаны в виде единственного дублета с квадрупольного расщеплением $\Delta^{00} = 1.22 \pm 0.01$ мм/с. При переходе в область температур выше T_{00} , соответствующей орбитально-разупорядоченной фазе манганита, в спектре по прежнему присутствует единственный дублет, но с существенно меньшим квадрупольным расщеплением $\Delta^{0D} = 0.64 \pm 0.01$ мм/с (рис.1). Анализ температурной зависимости спектров, измеренных в режимах “охлаждения” (\downarrow) и “нагревания” (\uparrow) показал наличие широких интервалов температур $\Delta T_{(\uparrow)} \approx 65\text{K}$ и $\Delta T_{(\downarrow)} \approx 50\text{K}$, в которых сосуществуют орбитально-разупорядоченная ($T > T_{CO}$) и упорядоченная ($T < T_{CO}$) фазы BiMnO_3 , при этом наблюдается заметный гистерезис в температурных зависимостях парциальных вкладов соответствующих фаз.

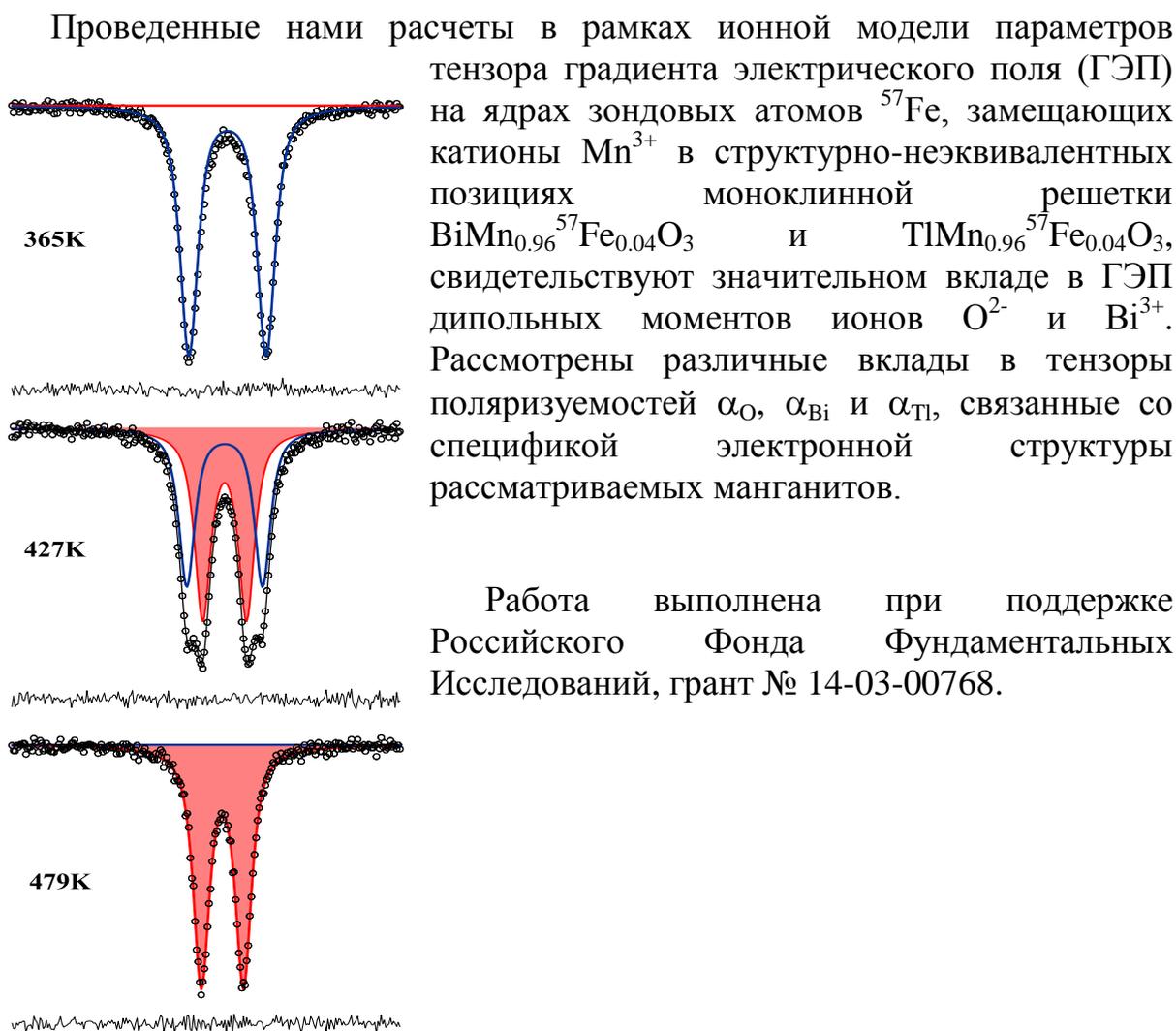


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe образца $\text{ViMn}_{0.96}^{57}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$, измеренные в режиме нагрева в области температур вблизи T_{OO} .

МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЯДЕР ЗОНДОВЫХ АТОМОВ ^{57}Fe МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$

Глазкова Я.С.^{*}, Белик А.А.^{**}, Соболев А.В.^{*}, Пресняков И.А.^{*}, Русаков В.С.^{***}

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail janglaz@bk.ru*

*** Национальный Институт Наук о Материалах (NIMS), Ибараки 305-0047, Цукуба, Япония*

**** Физический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Представлены результаты мессбауэровского исследования на ядрах зондовых атомов ^{57}Fe в мультиферроике $\text{BiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0.3$). Рассматриваемый манганит принадлежит к большому классу перовскитоподобных оксидов висмута BiMO_3 ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$), в которых спонтанная электрическая поляризация возникает вследствие проявления стереохимической активности неподеленной sp^n -гибридной электронной пары ионов Bi^{3+} [1]. Кроме того, интерес к этому соединению связан с входящими в его состав ян-теллеровскими ионами Mn^{3+} , для которых характерно проявление эффектов кооперативного орбитального упорядочения [2].

В работе обсуждаются и сравниваются данные полуэмпирических расчетов градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах атомов ^{57}Fe , которые позволили, в частности, объяснить наблюдаемые высокие значения квадрупольных расщеплений МС спектров и сравнить их с parent compound фазами BiFeO_3 и BiMnO_3 . В частности, было показано, что в отличие от манганита $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$, в котором при температуре $T_{00} = 440\text{K}$ наблюдается фазовый переход, связанный с орбитальным упорядочением ян-теллеровских ионов Mn^{3+} , в твердом растворе с высоким содержанием ионов железа такого фазового перехода не происходит.

Анализ температурной зависимости распределений сверхтонких магнитных полей $p(H)$ на ядрах ^{57}Fe (рис. 1а) мессбауэровских спектров позволил оценить температуру магнитного упорядочения $T_N = 90 \pm 3$ К $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ (рис.1б), которая оказалась ниже, чем для $\text{BiMn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{O}_3$ ($T_N = 109(1)$ К).

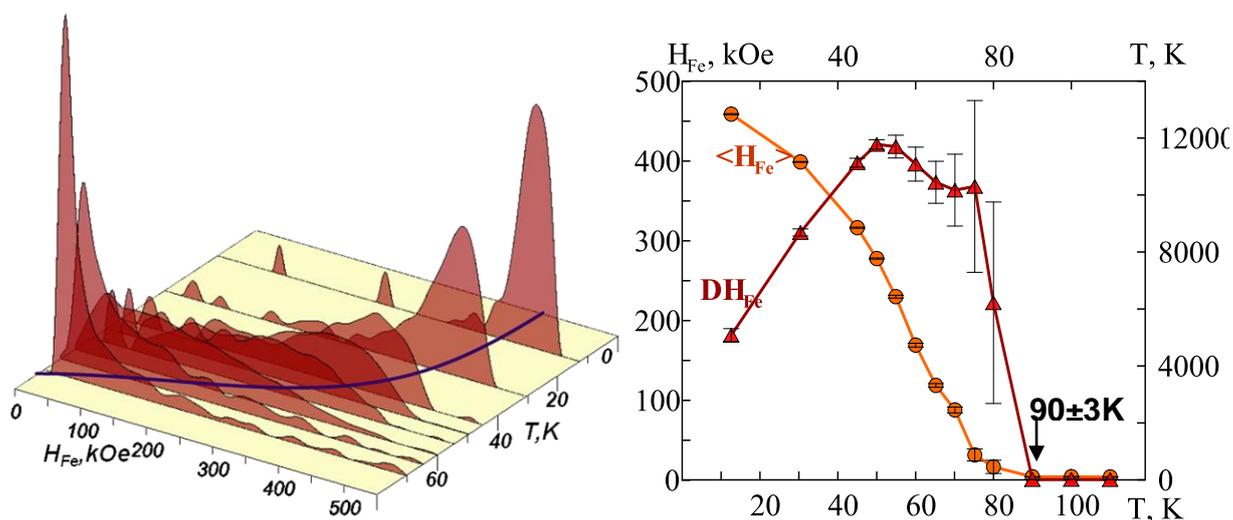


Рис. 1. а) Восстановленные из МС распределения сверхтонких магнитных полей $p(H)$ на ядрах ^{57}Fe для $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ б) Температурные зависимости среднего поля и дисперсии поля.

На основании анализа спектров ^{57}Fe $\text{BiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$, измеренных при $T \ll T_N$ как суперпозиции нескольких парциальных секстетов, было выявлено нестатистическое распределение парамагнитных ионов $\text{Mn}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ в катионной подрешетке манганита.

[1] Alexei A. Belik. *Journal of Solid State Chemistry* 195 (2012) 32-40.

[2] I. V. Solovyev and Z. V. Pchelkina. *New Journal of Physics* 10 (2008) 073021.

ОДНОМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА

Гончарова А.С.^{*}, Напольский К.С.^{*}, Цирлина Г.А.^{**}.

^{*} Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,

^{**} Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail goncharoAS@gmail.com

Висмут в объемном состоянии имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру (пр. гр. $R\bar{3}m$, $Z = 2$). Его поверхности Ферми сильно анизотропна, что в значительной степени определяет уникальные электронные свойства Bi . При обычных условиях висмут является полуметаллом с очень большой длиной свободного пробега электрона (до 0,25 мкм при комнатной температуре), а также длиной волны Ферми – 50-70 нм (что на порядок больше, чем для типичных металлов). Благодаря этому одномерные наноструктуры из висмута обладают широким разнообразием электронных свойств. Ранее для нанонитей висмута наблюдались переход полуметалл/полупроводник [1], эффект магнетосопротивления [2], проявление термоэлектрических свойств [3], появление сверхпроводимости, а также осцилляции критического тока в магнитном поле. Ряд необычных эффектов такого рода удавалось наблюдать только для поликристаллических висмутовых нитей с определенной и трудно контролируемой ориентацией зерен и структурой межзеренных границ.

Целью данной работы является управляемое получение нитевидных наноструктур висмута с варьируемыми размерами и кристаллографической ориентацией и изучение их магнеторезистивных свойств.

В работе были получены нанонити висмута методом темплатного электроосаждения. В качестве матриц выступали пленки анодного оксида алюминия, сформированные в 0,3 М растворе $(COOH)_2$ при напряжениях 40 и 120 В (АОА_40В и АОА_120В, соответственно). По данным растровой электронной микроскопии, диаметр пор для АОА_40В составляет 53 нм, а для АОА_120В – 125 нм. Электрохимическое осаждение Bi проводили из электролитов, содержащих 0,1 и 0,4 моль/л $Bi(NO_3)_3$ в смеси этиленгликоля с водой в объемном отношении 7:3. Перед осаждением электролит деаэрировали аргоном в течение 30 минут. Электроосаждение висмута в поры оксидной пленки проводили при потенциале -0,2 В относительно висмутового электрода сравнения в том же растворе.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОЭРЦИТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ПУТЕМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА

Горбачев Е.А.^{*}, Трусов Л.А.^{*}, Казин П.Е.^{**}

** Факультет наук о материалах, Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
basketevgeny@gmail.com*

*** Химический факультет, Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Материалы на основе гексаферритов находят широкое применение для изготовления постоянных магнитов, высокочастотных устройств и устройств хранения информации с высокой плотностью записи. Их магнитные свойства сильно зависят от химического состава и от микроморфологии частиц. Так известно, что замещение атомов железа на алюминий приводит к значительному увеличению значения коэрцитивной силы. Однако, реакция внедрения алюминия в кристаллическую структуру гексаферрита протекает при высоких температурах, что обуславливается кинетическими факторами. Как правило, такие высокие температуры приводят к превышению размера частиц монодоменной области. Метод кристаллизации стекл в системе SrO–Fe₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃ позволяет управлять и химическим составом и микроструктурой частиц.

Стекла с номинальными составами 13SrO–5.5Fe₂O₃–4.5Al₂O₃–nB₂O₃ (n = 3 – 5.5) (1) и 17SrO–(6–m)Fe₂O₃–mAl₂O₃–8B₂O₃ (m = 1 – 3) (2) были получены путем быстрого охлаждения расплавов с температурами 1250 – 1400°C. Для получения стеклокерамики стекла были отожжены при 600 – 970°C. Частицы гексаферрита стронция были выделены путем растворения немагнитной матрицы в 5% растворе соляной кислоты. Химический состав образцов был подтвержден МС-ИСП. Рентгенофазовый анализ показал, что единственной боросодержащей кристаллической фазой в широком диапазоне составов является Sr₂B₂O₅. Таким образом, данная фаза может рассматриваться как инертная матрица, которая не влияет на фазовые соотношения между оксидами металлов в равновесном состоянии. Это предположение позволяет упростить предсказание фазового состава стеклокерамики и степени замещения в гексаферрите стронция. Кроме фазы бората стронция, образцы содержат кристаллические фазы в соответствии с трехкомпонентной фазовой диаграммой SrO–Fe₂O₃–Al₂O₃. Степень замещения в SrFe_{12-x}Al_xO₁₉ варьируется от 1 до 2 в зависимости от условий синтеза. Более полное внедрение алюминия наблюдается при высоких температурах близких к температурам плавления стеклокерамики.

В соответствии с РЭМ, ниже 750°C гексаферрит стронция имеет тенденцию кристаллизоваться в форме пластинчатых наночастиц с диаметром

меньше 100 нм и толщиной около 5 нм. При более высоких температурах, но ниже температуры плавления гексаферрит формируется в виде субмикронных частиц. С дальнейшим увеличением температуры отжига размер частиц увеличивается до микронного диапазона. Нами был разработан двухстадийный метод получения монодоменных частиц с малым распределением по размеру.

Измерение магнитных свойств показало, что замещение алюминией приводит к уменьшению намагниченности насыщения. Значение коэрцитивной силы - H_c , сильно зависящее от степени замещения и микроморфологии, сильно возрастает при переходе частиц в монодоменную область одновременно с увеличением степени замещения. Наивысшее значение $(BH)_{max}$ было получено для образцов с $x = 2$, $H_c = 12500$ Э, $M_s = 36.5$ м.ед./г и со средним диаметром частиц 350 нм.

МЕССБАУЭРОВСКАЯ ДИАГНОСТИКА ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СВЕРХТОНКИХ МАГНИТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ЯДРАХ ^{57}Fe В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ BiFeO_3

Горчаков Д.С.*, Соболев А.В.***, Пресняков И.А.**

* *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail d-gorchakov@rambler.ru*

*** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Феррит висмута – это мультиферроик второго рода, в котором сегнетоэлектричество и магнетизм имеют различную природу происхождения. Сегнетоэлектричество возникает в результате смещения ионов висмута, которое происходит из-за наличия стереохимически активной $6s^2$ неподеленной электронной пары. Анализ мессбауэровских спектров позволил доказать, что в мультиферроике BiFeO_3 наблюдается пространственно-модулированная магнитная структура циклоидного типа с периодом около 620 \AA [1]. В настоящее время одной из важных задач является исследование температурной зависимости магнитной структуры BiFeO_3 .

В настоящей работе представлены результаты мессбауэровского исследования, проведенного в широком диапазоне температур ($4.9 \leq T \leq 690 \text{ K}$). Измерения спектров в парамагнитной области $T_N < T < T_C$ показали, что катионы Fe^{3+} занимают в структуре феррита позиции в искаженном октаэдрическом кислородном окружении. На основании проведенных расчетов показано, что градиент электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe обусловлен совместным действием монопольного и дипольного решеточных вкладов. Полученное в расчетах значение поляризуемости ионов кислорода ($\alpha_O = 0.83 \text{ \AA}^3$) согласуется с данными мессбауэровских исследований других оксидных мультиферроиков. В области $T < T_N$ в спектрах ^{57}Fe появляется неоднородная магнитная сверхтонкая структура (рис. 1а), вызванная корреляцией друг с другом квадрупольного смещения компонент зеемановского секстета и магнитного сверхтонкого поля (H_{hf}) на ядрах ^{57}Fe . Модельная расшифровка экспериментальных спектров в предположении о спин-модулированной циклоидной магнитной структуре BiFeO_3 (см. вставку на рис. 1б) позволила определить параметр ангармоничности (m), который проявляет резкую температурную зависимость: $m = 0.36(4)$ при $T = 4.9 \text{ K}$ и $m = 0.01(10)$ при $T = 375 \text{ K}$. Проведены численные оценки первой константы магнитокристаллической анизотропии ($K_1 \approx 2 \cdot 10^6 \text{ Эрг/см}^3$,

при 4.9 К). Показано, что сверхтонкое поле H_{hf} характеризуется значительной анизотропией ($H_{\parallel} - H_{\perp} \approx 6$ кЭ при 300 К, где H_{\parallel} и H_{\perp} - значения поля H_{hf} при ориентации спинов Fe^{3+} вдоль и перпендикулярно направлению ГЭП), которая меняет знак при $T^* \approx 615$ К. Проведенные расчеты показали, что наблюдаемая анизотропия H_{hf} не может быть объяснена с привлечением только лишь магнитного дипольного вклада ($H_{dip} \approx 1$ кЭ) и, по-видимому, связана с локальной тригональной симметрией катионов железа.

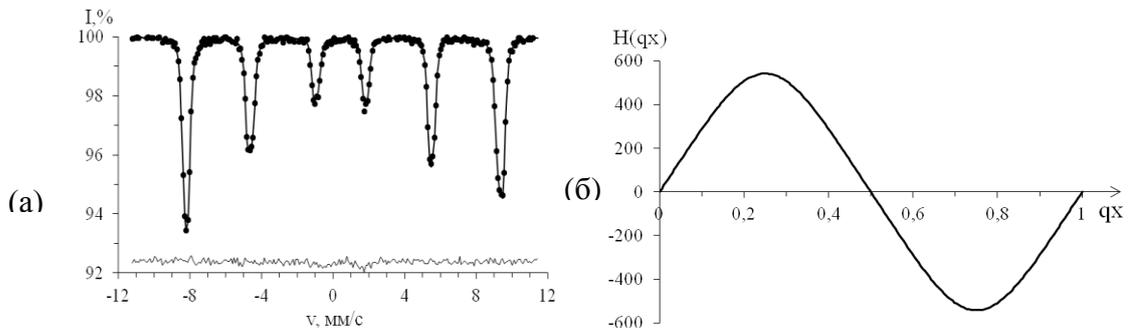


Рис.1. Мессбауэровский спектр $BiFeO_3$ при $T=4.9$ К (а) и профиль волны спиновой плотности вдоль направления вектора распространения в структуре $BiFeO_3$ (б).

[1] I. Sosnowska, T. Peterlin-Neumair, E. Steichele. *J. Phys. C* 15 (1982) 4835.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ (IV) В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ОКИСЛЕННОМ КОНЦЕНТРАТЕ РЗЭ

Гребенюк Д.И., Рыжков Н.В.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail grebenyuk_di@mail.ru*

В последние несколько лет вновь остро возникла проблема разделения редкоземельных элементов (РЗЭ). Электрохимическое окисление Ce(III) до Ce(IV) с его последующим селективным выделением является перспективным технологическим процессом.

Для развития технологии электрохимического окисления концентрата РЗЭ необходимо разработать методику контроля полноты протекания анодной реакции: $Ce^{3+} - e^{-} = Ce^{4+}$, то есть определения величины отношения $C_{Ce^{4+}}/(C_{Ce^{3+}} + C_{Ce^{4+}})$.

С одной стороны, требуется точное определение полноты окисления церия в конечном продукте, с другой стороны, для оптимизации процесса и контроля параметров системы необходимо непрерывно контролировать процесс электроокисления (по возможности без пробоотбора). Поэтому в качестве методов определения церия (IV) в работе предложено использовать окислительно-восстановительное титрование и спектрофотометрию.

Электрохимическое окисление проводили в установке с разделенным катодным и анодным пространством объемом 60 мл в течение 80-180 минут. После начала процесса окисления из ячейки отбирали аликвоты по 500 мкл (суммарное уменьшение объема окисляемого раствора 6%). Для каждого титрования использовали аликвоты по 100 мкл с общей концентрацией церия около 1 М.

Титриметрическое определение церия (IV) в окисленном концентрате проводили по методикам прямого и обратного титрования стандартизованными растворами соли Мора и сульфата церия (IV). Для подавления гидролиза церия (IV) к анализируемому раствору добавляли серную кислоту до концентрации 1 М.

Точку эквивалентности определяли с использованием в качестве индикаторов ферроина или сульфата о-фенантролина, образующего ферроин *in situ* в растворе соли Мора, а также потенциметрически (инертный платиновый электрод).

Установлено, что высокая кислотность анализируемого раствора приводит к протонированию фенантролина, разрушению комплекса железа

и невоспроизводимости результатов (расхождение до 5%). В то же время, потенциометрическое титрование с платиновым электродом показало высокую воспроизводимость результатов (расхождение 0.2%).

В ходе предварительного спектрофотометрического эксперимента с образцами концентрата РЗЭ с различным содержанием церия (IV) (1.13 М, 0.57 М, 0.30 М, 0.15 М, 0 М) обнаружено интенсивное поглощение церия (IV) в области 390-520 нм. Край полосы поглощения находится в интервале 530-565 нм. При этом при длинах волн 420-540 нм и 560-605 нм обнаружены полосы поглощения других трехзарядных ионов РЗЭ. Соответственно, спектрофотометрическое определение церия (IV) может быть проведено в диапазоне длин волн 540-555 нм.

На основании данных предварительных экспериментов для проточных измерений выбрана длина волны 544 нм, при которой наблюдается минимальное поглощение компонентов матрицы и достаточное для количественного определения поглощение церия (IV), а градуировочный график является линейным в области исследованных концентраций.

С использованием спектрофотометра КФК-3 с проточной кюветой были проведены непрерывные спектрофотометрические эксперименты в ходе процесса электроокисления.

Градуировочная зависимость концентрации церия (IV) от оптической плотности для длины волны 544 нм построена по 10 точкам — растворам, отобраным через 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 и 100 минут с начала процесса окисления. Оптическую плотность циркулирующего через кювету анолита фиксировали в момент пробоотбора. Концентрацию церия (IV) в пробах устанавливали потенциометрическим титрованием. Градуировочная зависимость хорошо приближается прямой (коэффициент корреляции ($r^2 = 0.980$))

С использованием полученной градуировочной зависимости было установлено, что результаты спектрофотометрического эксперимента хорошо согласуются с результатами высокоточного титрования, что позволяет использовать методику для экспрессного определения содержания церия (IV) в растворе без отбора пробы.

Разработанные методики определения полноты превращения церия (III) в церий (IV) в процессе электрохимического окисления концентрата РЗЭ позволили определить оптимальные условия электроокисления, добиться высокой степени превращения (>95%) и провести экстракционное выделение церия с чистотой более 99%.

ВЛИЯНИЕ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРЕФТАЛАТОВ СОСТАВА (Eu_xM_{1-x})₂(trp)₃(H₂O)₄ (M = Y, Gd)

Гришко А.Ю.^{*}, Аверин А.А.^{**}, Уточникова В.В.^{*}

^{*} *Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
email: g-alex@inbox.ru*

^{**} *Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фрумкина РАН,
119071, Москва, Россия*

Изучение люминесцентных свойств координационных соединений (КС) лантанидов представляет большой практический интерес, который подкреплен потребностью в дешевых и эффективных люминофорах для целого ряда задач. Осознанный поиск эффективно люминесцирующих КС лантанидов приводит к необходимости изучения процессов внутри- и межмолекулярного переноса энергии, а так же процессов гашения люминесценции, что определяет фундаментальную значимость таких исследований.

Выбор пар лиганд-лантанид на протяжении многих лет был единственным подходом к увеличению эффективности ионной люминесценции лантанидов. На сегодня исследования в этой области широко представлены в литературе как теоретическими, так и экспериментальными исследованиями, которые позволяют объяснять и, часто, предсказывать люминесцентные характеристики новых люминофоров.

Однако большая часть значимых в смысле предсказательной способности теорий относится к монометаллическим КС, в которых ионная люминесценция одного лантанида сенсibiliзируется органическим лигандом. Использование гетерометаллических КС открывает ещё один путь, позволяющий повысить эффективность люминесценции соединений лантанидов. Вспомогательные ионы могут (i) напрямую участвовать в процессе переноса энергии на люминесцирующий ион, (ii) обеспечивать межмолекулярный перенос энергии с лигандов, координированных к вспомогательному иону на люминесцирующие ионы, (iii) уменьшать концентрационное гашение. Выявление роли каждого из отмеченных эффектов позволит оптимизировать состав люминесцирующих КС лантанидов и достичь еще большей эффективности люминесценции по сравнению с монометаллическими КС.

В настоящей работе проводится синтез и изучение люминесцентных свойств гетерометаллических терефталатов состава (Eu_xM_{1-x})₂(trp)₃(H₂O)₄ (далее Eu_xM_{1-x}; M = Y, Gd, Ga). Eu_xM_{1-x} (M = Y, Gd) были выбраны поскольку, поскольку терефталат-анион (trp²⁻) способен эффективно

сенсibilизировать люминесценцию ионов Eu^{3+} , а соединения $\text{Eu}_x\text{M}_{1-x}$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Gd}$) образуют непрерывный ряд твердых растворов, что упрощает анализ люминесцентных свойств. В ходе работы было показано, что в системах $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}$, $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$ время жизни возбужденного состояния $^5\text{D}_0$ европия не зависит от концентрации европия в диапазоне мольных долей $x=0,025-1$ и от типа нелюминесцирующего иона (Y^{3+} или Gd^{3+}) и составляет $0,44 \pm 0,03$ мс. Зависимость квантового выхода люминесценции от доли европия в системах $\text{Eu}_x\text{Y}_{1-x}$, $\text{Eu}_x\text{Gd}_{1-x}$ выражена слабо и для образцов с $x=0,05-1$ может быть оценена как $23 \pm 3\%$, а собственной люминесценции лиганда не наблюдается вплоть до $x = 0.005$.

Независимость квантового выхода и времен жизни возбужденного состояния Eu^{3+} от доли европия в этих сериях, а так же отсутствие собственной люминесценции лиганда при низких концентрациях иона-акцептора - уникальный эффект, который, насколько нам известно, никем ранее отмечен не был. Предполагаемыми причинами такого поведения могут являться: а) чрезвычайно эффективная миграция энергии по триплетным состояниям терефталат-анионов, которая обусловлена стэкинг-взаимодействием ароматических терефталат-анионов; б) чрезвычайно высокая эффективность передачи энергии с лиганда на ион лантанида.

Для определения верной гипотезы была синтезирована серия гетерометаллических терефталатов $\text{Eu}_x\text{Ga}_{1-x}$ ($x = 0.005-0.05$), поскольку в терефталате галлия, судя по литературным данным, отсутствует стэкинг-взаимодействие между ионами trh^{2-} . В выбранном диапазоне соединения состава $\text{Eu}_x\text{Ga}_{1-x}$ изоструктурны терефталату галлия. Если бы постоянство времен жизни, квантовых выходов и отсутствие эмиссионных полос лиганда при низком содержания европия определялось в первую очередь высокой эффективностью передачи энергии с лиганда на ион лантанида, этот эффект наблюдался бы и в серии $\text{Eu}_x\text{Ga}_{1-x}$. Однако образцы серии $\text{Eu}_x\text{Ga}_{1-x}$ демонстрируют типичное для большинства КС лантанидов поведение, а именно, уменьшение квантового выхода люминесценции иона европия при уменьшении его концентрации. Этот результат подтверждает гипотезу об эффективной миграции по триплетным состояниям терефталат анионов, которая обусловлена стэкинг-взаимодействием последних.

Мы полагаем, что полученные в данной работе результаты представляют значимость с точки зрения понимания особенностей люминесценции гетерометаллических КС лантанидов и сыграют положительную роль во внедрении этих соединений.

КОЛЛОИДНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИДВУМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Гущина И.И., Шлёнская Н.Н., Васильев Р.Б.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail Iriska.Gu@gmail.com

Синтезированы все возможные популяции стабильных коллоидных квазидвумерных наночастиц CdS с толщиной 4, 5, 6 и 7 монослоёв. Латеральные размеры структур составили порядка 30 нм. Исследование морфологии частиц проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 1 представлен снимок ПЭМ одного из образцов, анализ которого показал, что частицы CdS обладают квазидвумерной морфологией. С помощью электронной дифракции было доказано, что частицы обладают кубической структурой сфалерита.

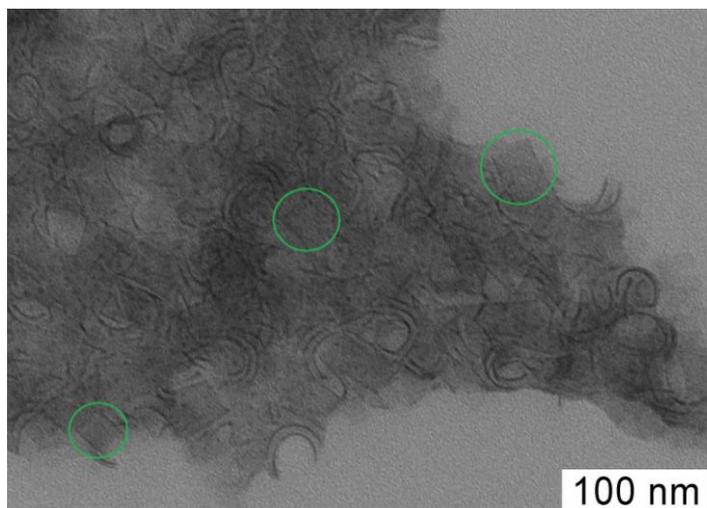


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ, снятая с образца CdS

Квазидвумерные наночастицы CdS были получены в ходе высокотемпературной реакции прекурсоров в некоординирующем неполярном растворителе (1-октадецен) в атмосфере аргона. В данной работе использовались две модификации методики коллоидного синтеза – инъекционная и безыножекционная. В случае инъекционной модификации анионный прекурсор с большой скоростью добавляется в

систему при температуре роста, создавая пересыщение раствора. При безыножекционной модификации все прекурсоры загружаются в систему при комнатной температуре.

В качестве объекта исследования был выбран сульфид кадмия, который является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2,42 эВ. Благодаря этому получаемые наночастицы можно успешно исследовать методом оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. Более того, от толщины частиц зависит положение максимума экситонного поглощения. И для четырех популяций наночастиц существует четыре характерные полосы экситонного поглощения на 328, 374, 407 и 431 нм. На рисунке 2 представлены спектры поглощения некоторых образцов, содержащих разные популяции частиц. С помощью анализа спектров

поглощения и снимков ПЭМ было выявлено, что популяциям 4, 5, 6 и 7 монослоев соответствуют полосы поглощения на 328, 374, 407 и 431 нм, а также толщина 1.2, 1.5, 1.9 и 2.3 нм.

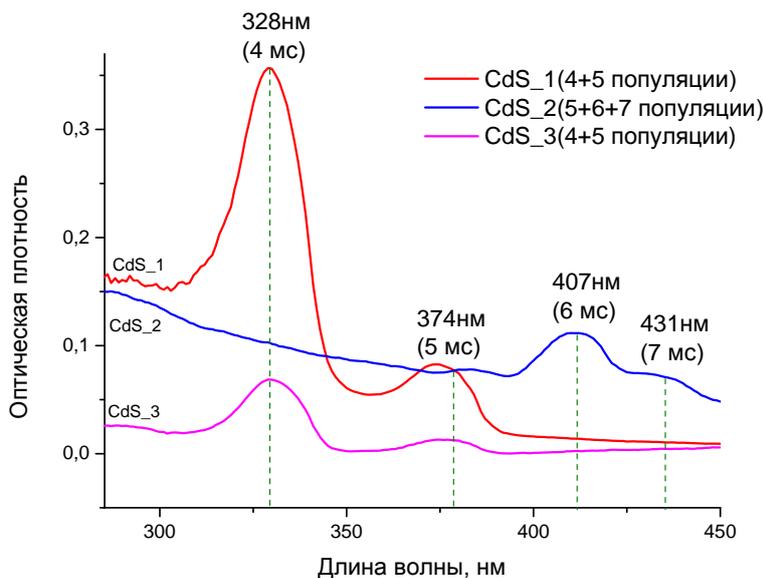


Рис.2. Спектры оптического поглощения различных образцов квазидвумерных наночастиц CdS

серу в качестве анионного прекурсора и миристиновую кислоту в качестве стабилизатора. Также показано, что с увеличением температуры роста наночастиц увеличивается характерная толщина структур. При 180 °С растёт наиболее тонкая популяция (4 монослоя), при 260 °С растут более толстые популяции (5, 6 и 7 монослоёв)

В данной работе было исследовано влияние условий синтеза на рост наночастиц. В числе варьируемых параметров были выбраны разные типы анионных прекурсоров, разные стабилизаторы, а также разная температура роста частиц. В результате эксперимента было выявлено, что для получения одной чистой популяции наночастиц сульфида кадмия оптимально использовать элементарную

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИТИЯ В ЭЛЕКТРОДАХ НА ОСНОВЕ $\text{FeSe}_{1\pm\delta}$ МЕТОДОМ ИСП-МС

Досаев К.А., Алексеева А.М., Дрожжин О.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
dosaev.kirill@gmail.com*

Тетрагональная модификация селенида железа $\text{FeSe}_{1\pm\delta}$ ($T_c = 8.5$ К), со структурой типа анти-PbO, является одним из наиболее интересных представителей класса железо-содержащих неоксидных сверхпроводников [1]. Структура $\text{FeSe}_{1\pm\delta}$ состоит из антифлюоритных слоев (Fe_2Se_2), которые образованы путем соединения тетраэдров $[\text{FeSe}_4]$ общими ребрами. Интеркаляция катионов металлов в межслоевое пространство может, согласно литературным данным, приводить к повышению T_c [2]. Ранее нами было проведено исследование электрохимической модификации структуры $\text{FeSe}_{1\pm\delta}$ в условиях, обеспечивающих интеркаляцию лития. Интерпретация результатов электрохимических исследований затруднена из-за возможности протекания нескольких конкурирующих окислительно-восстановительных процессов, в том числе с участием компонентов электролита. Это делает особенно актуальной задачу по определению содержания лития в исследуемых объектах.

Цель данной работы состоит в разработке способа количественного определения лития в электродах на основе $\text{FeSe}_{1\pm\delta}$ после проведения электрохимической обработки. В качестве метода анализа была выбрана масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Помимо ИСП-МС электроды исследовали методами порошковой рентгеновской дифракции и магнитометрии. Для анализа методом ИСП-МС электродный слой отделяли от алюминиевой подложки и растворяли в концентрированной HNO_3 . Анализ проводили по изотопам ^7Li , ^{54}Fe и ^{57}Fe .

Обнаружено, что относительное содержание лития в электродах зависит от различных параметров проведения электрохимических экспериментов, (прикладываемый потенциал, температура, время выдержки и т.д.) и всегда меньше такового, рассчитанного по электрохимическим данным. Это косвенно подтверждает протекание окислительно-восстановительных процессов с участием компонентов электролита. Полученные в ходе настоящей работы результаты могут быть использованы для выбора оптимальных условий проведения электрохимической интеркаляции Li в $\text{FeSe}_{1\pm\delta}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00738).

[1] Y. Mizuguchi, Y. Takano. *Z. Kristallogr.* 226 (2011) 1-17

[2] M. Burrard-Lucas, G. Free, J. Clarke. *Nature materials.* B 12 (2013) 15-19

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДЯЩИХ СОЛЕЙ ЛАНТАНА И ЦЕРИЯ

Дунаев А.М., Иванов Д.А., Сергеев Д.Н., Кудин Л.С., Бутман М.Ф.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000,
Иваново, Россия, e-mail amdunaev@ro.ru*

В настоящее время галогениды лантаноидов привлекают повышенный интерес ученых в связи с использованием их в качестве материалов для сцинтилляторов, микротранзисторов, флэш-накопителей, присадок к металлогалогенным лампам. Большинство соединений данного класса лантаноидов являются ионными кристаллами с диэлектрическими свойствами. Однако установлено, что существует возможность образования кристалла галогенида, в структуре которого будут присутствовать свободные электроны. К таким веществам относятся дииодиды лантана, церия, празеодима, неодима и гадолиния. Помимо хорошей проводимости эти соединения имеют и другие уникальные свойства. Так, например, дииодид гадолиния характеризуется большим отрицательным магнитным сопротивлением подобно оксоманганатам лантаноидов. Для PrI_2 установлено 5 различных полиморфных состояний, причем некоторые из них обладают свойствами диэлектриков, в то время как другие – проводников и полупроводников. Эта особенность делает дииодид празеодима весьма перспективным объектом для микроэлектроники в качестве материала-переключателя.

В настоящее время термодинамические свойства этого класса токопроводящих солей изучены недостаточно. В рамках данной работы было произведен синтез дииодида лантана и церия по схеме $2\text{LnI}_{3(l)} + \text{Ln}_{(s)} \rightarrow 3\text{LnI}_{2(l)}$ с масс-спектрометрическим контролем газовой фазы. Кроме того, были изучены процессы молекулярной и ионной сублимации исходных трииодидов лантана и церия, что позволило определить работу выхода электрона.

Экспериментальное исследование систем La-LaI_3 и Ce-CeI_3 , а также трииодидов LaI_3 и CeI_3 выполнено методом высокотемпературной масс-спектрометрии с эффузионной ячейкой Кнудсена. В работе использован модифицированный масс-спектрометр секторного типа МИ1201. Порошкообразные образцы (ст. чистоты 99.99%) испарялись из никель-танталовой ячейки. Комбинированный источник ионов позволил исследовать как нейтральные, так и заряженные компоненты пара в режимах ионизации электронами (ИЭ) и термоионной эмиссии (ТЭ) соответственно. Для синтеза молекул LnI_2 исследованы системы La-LaI_3 и Ce-CeI_3 в соотношении 1:7.43. В таблицах представлены масс-спектры над исследованными системами и индивидуальными LaI_3 и CeI_3 .

Таблица 1. Масс-спектры ИЭ для исследованных систем. Энергия ионизирующих электронов во всех случаях 50 В.

	T_{cp}, K	Ln^+	LnI^+	LnI_2^+	LnI_3^+	$Ln_2I_5^+$	$Ln_2I_3^+$	$Ln_2I_4^+$
LaI_3	990	14	13	100	17	2	-	-
$La-LaI_3$	1000	24	11	100	27	0.17	0.10	0.01
	1150	100	22	0.01	0.15	-	-	0.05
CeI_3	990	13	10	100	21	3	-	-
$Ce-CeI_3$	1240	18	8	100	12	0.20	<0.01	<0.01

Таблица 2. Масс-спектры ТЭ для исследованных систем.

	T_{cp}, K	Γ	LnI_3^-	LnI_4^-	$Ln_2I_5^-$	$Ln_2I_7^-$	$Ln_3I_{10}^-$	$Ln_4I_{13}^-$
LaI_3	1020	0.18	-	100	-	3.38	0.40	<0.01
$La-LaI_3$	1170	1280	-	100	-	32	-	-
	1285	0.23	0.46	100	0.094	-	-	-
CeI_3	1050	74	-	100	-	0.22	-	-

Полученные масс-спектры свидетельствуют о наличии двух стадий при испарении системы $La-LaI_3$. В отличие от чистого триодида лантана и первой стадии испарения, на второй стадии наблюдается существенное увеличение доли ионов металла и моногалогенида, в режиме ТЭ появляются ионы вида LnI_3^- и $Ln_2I_5^-$. Это позволяет сделать вывод об образовании в газовой фазе молекул дииодида лантана. В случае системы $Ce-CeI_3$ изменений в масс-спектре не было обнаружено, что свидетельствует об отсутствии достаточного количества дииодида в насыщенном паре.

Полученные в режиме ТЭ величины энтальпий десорбции кластерных ионов LnI_4^- , а также найденные в режиме ИЭ значения энтальпии сублимации мономерных молекул галогенидов позволили рассчитать работу выхода электрона триоидидов лантана и церия (Табл. 3).

Таблица 3. Исходные данные и результаты расчета работы выхода электрона

LnX	T_{cp}	$\Delta_{des}H^\circ(T)$	$\Delta_s H^\circ(298)$	$\Delta_{diss}H^\circ(298)$	Φ_e
	K	кДж/моль			эВ
LaI_3	950	396 ± 18	288 ± 10	295 ± 17	3.8 ± 0.3
CeI_3	1150	305 ± 3	288 ± 10	278 ± 27	3.5 ± 0.3

Синтез препаратов выполнен в рамках государственного задания, исследование термоионной эмиссии при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 12-03-31753 мол_а), молекулярная сублимация изучена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (проект МК-6762.2013.3).

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МАГНИТОТВЕРДЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Елисеев А.А., Васильев А.В., Трусов Л.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
artem.a.eliseev@gmail.com*

В последнее время значительный интерес проявляется к материалам пригодным для изготовления магнитных носителей информации высокой плотности, визуализации магнитных полей, дефектоскопии. Например, для изготовления носителей информации промышленно используются тонкие нанокристаллические пленки различных ферромагнитных материалов. В связи с этим накладываются серьезные ограничения на минимальный размер сектора жесткого диска, так как для стабильной работы необходима величина коэрцитивной силы около 2000 Э. Одним из способов повысить плотность перпендикулярной записи является переход к упорядоченным массивам наночастиц с высокой магнитокристаллической анизотропией. Как один из вариантов, создание таких массивов возможно методом осаждения коллоидных частиц на подложку. Другая область применения ферромагнитных коллоидов – магнитооптика, то есть методики визуализации магнитных полей. Однако, получение стабильных коллоидных растворов с магнитотвердыми частицами сильно осложняется их способностью к коагуляции за счет магнитных взаимодействий.

Целью настоящей работы является установка границ устойчивости данных дисперсных систем на основе наночастиц гексаферрита стронция при использовании различных стабилизирующих факторов. В частности, исследование пределов стабильности относительно величин рН раствора и концентрации электролита. Отдельной частью работы являлся перевод коллоидных частиц в органический растворитель.

Выбранный метод синтеза позволяет получать частицы, изначально разделенные в стеклокерамике прослойками боратов, что препятствует агрегации частиц. Стеклокерамика, полученная методом кристаллизации оксидного стекла механически измельчалась и помещалась в раствор уксусной или соляной кислоты. Взвесь подвергалась ультразвуковой обработке в течение 15 минут, после чего производилось осаждение взвеси на магните и декантация раствора. Осадок частиц гексаферрита диспергировался в воде и отстаивался в течение нескольких часов, полученный коллоидный раствор отделялся от твердой фазы.

Размер частиц и коагулятов (образующихся в ходе дестабилизации коллоида) определялся методом динамического светорассеяния.

Определенные таким методом зоны стабильности для немодифицированных растворов составили по величине рН от 2 до 5.5, а по концентрации электролита – до 50 ммоль/л. Проведение диализа позволяло увеличить концентрацию добавленной соли до 100 ммоль/л, однако, сильно снижало концентрацию частиц за счет осаждения на мембрану и изменяло размерное распределение в растворе. Образование коагулятов в ходе эксперимента фиксировалось методом спектрофотометрии в видимой и ближней УФ области. Был осуществлён перевод коллоидных частиц в неводные среды (хлороформ и гексан), однако, установлено, что дисперсная фаза присутствует в них в виде крупных агрегатов (более 400 нм в диаметре). Высокая агрегационная устойчивость может быть достигнута за счет использования поверхностно-активных веществ.

Таким образом, в ходе данной работы были установлены максимальные пределы изменения рН и концентрации электролита для коллоидов без модификаторов и для растворов после использования различных методик стабилизации.

НОВЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ ИОДИДЫ ВИСМУТА(III): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

Еловик Н.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
yelovickna@inorg.chem.msu.ru*

В настоящее время внимание многих исследователей направлено на поиск веществ, обладающих фотогальваническими свойствами, для создания солнечных ячеек. Так, например, широко исследованы соединения со структурой перовскита: CsSnI_3 [1] и гибридные перовскиты, такие как $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ [2], обладающие эффективностью преобразования солнечного света в электроэнергию на уровне 14%.

Целью нашей работы является поиск других комплексных галогенидов, потенциально обладающих фотогальваническими свойствами. В качестве объекта исследования выбраны системы на основе BiI_3 , удовлетворяющие двум критериям поиска: наличие у элементов рыхлой электронной оболочки и возможность образования двух- или трехмерной структуры анионной части. В частности, в литературе отсутствуют сведения о комплексных галогенидах висмута с катионами щелочных металлов, кроме $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ [3].

Проведен поиск в системе KI-BiI_3 с использованием высокотемпературного ампульного и растворного методов синтеза. По результатам ампульного синтеза было установлено существование двух новых неизвестных фаз. В ходе растворных синтезов из растворов исходной смеси $n\text{KI-BiI}_3$ в $\text{HI}_{\text{конц.}}$ с H_3PO_3 в качестве стабилизирующей добавки удалось получить монокристаллы двух новых фаз, неидентичных таковым в твердофазном синтезе. Методом EDX подтверждено, что соотношение K:Bi в новых соединениях равно 2:1 и 1:1. Для соединения $\text{K}_{16}\text{Bi}_8\text{I}_{43,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (соотношение 2:1) установлена кристаллическая структура (рис. 1) по монокристаллу ($R=4,1\%$) с использованием пакета программ SHELX97.

В кристаллической структуре $\text{K}_{16}\text{Bi}_8\text{I}_{43,5} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (тетрагональная пр.гр. $P4/mmm$, $a=12.864(1) \text{ \AA}$, $c=20.793(2) \text{ \AA}$) содержатся октаэдры BiI_6 с некоторым разупорядочением атомов, связанные через вершины. Наблюдается разупорядочение атомов висмута Bi9A и Bi9B (заселенность позиций по 50%), атомов йода I13A и I13B (по 50%) и частичная заселенность позиций атомов I12A (50%) и I12B (~12%). Атомы I13B и I12A образуют гантель, которая может менять свою ориентацию на перпендикулярную ей в зависимости от заселенности позиции. О наличии полииодидных фрагментов также можно судить по диапазону расстояний

$d(I-I)=2,74-3,14 \text{ \AA}$. В структуре имеется кристаллизационная вода с расстояниями $r(K-O)=2,7-2,8 \text{ \AA}$.

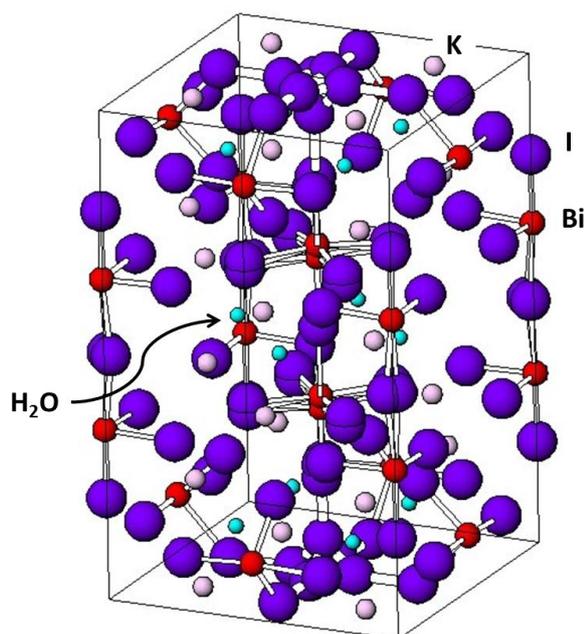


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения $K_{16}Bi_8I_{43,5} \cdot 12H_2O$ ($R=4,1\%$).

Методом растворного синтеза нам также удалось получить кристаллы рубидиевого аналога с соотношением $Rb:Bi = 2:1$.

Таким образом, показано существование комплексных галогенидов висмута(III) с щелочными металлами, которые могут быть получены как путем ампульного синтеза, так и в растворе. По данным рентгенофазового анализа установлено, что продукты двух разных типов синтеза имеют различную структуру, причем в ходе растворного синтеза может происходить образование полииодидных фрагментов.

[1] Chung I., Song J.H., Im J., Androulakis J., Malliakas C.D., Li H., Freeman A.J., Kenney J.T., Kanatzidis M.G. *Journal of American Chemical Society* 134(20) (2012) 8579-8587.

[2] Mosconi E., Quarti C., Ivanovska T., Ruani G., De Angelis F. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16(30) (2014) 16137-16144.

[3] Lindqvist O., Johansson G., Sandberg F., Norin T. *Acta Chemica Scandinavica* 22 (1968) 2943-2952.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТРОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ ТУЛИЙ-СЕРЕБРО-ОЛОВО

Ельняков Д. Д.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail dmitriyelnyakov@rambler.ru

В результате систематического исследования системы Tm-Ag-Sn было подтверждено существование тройного соединения TmAgSn [1, 2] и найдено одно новое – TmAgSn₂. Оба соединения были получены методом высокотемпературного синтеза с последующим гомогенизирующим отжигом. Фазовый состав и микроструктура образцов изучалась методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа. Кристаллическая структура полученных соединений была определена по результатам рентгенофазового анализа с использованием метода уточнения профиля порошковой дифрактограммы по Ритвельду.

Интерметаллид, имеющий стехиометрический состав TmAgSn был синтезирован в виде двух полиморфных модификаций – высокотемпературной (тип LiGaGe, *P6₃mc*, $Z=2$, $a=4,6490(5)$ Å, $b=4,6490(5)$ Å, $c=7,2610(5)$ Å), полученной быстрым охлаждением расплава, и низкотемпературной (тип ZrNiAl, *P-62m*, $Z=3$, $a=7,2600(5)$ Å, $b=7,2600(5)$ Å, $c=4,4340(5)$ Å), образующейся в процессе отжига при температуре 600 °С. Новое соединение TmAgSn₂ оказалось принадлежащим к изоструктурной серии интерметаллидов общей формулы REAgSn₂, известных для членов ряда лантаноидов начиная с Gd (тип Cu₃Au, *Pm-3m*, $Z=1$, $a=4,4897(5)$ Å, $b=4,4897(5)$ Å, $c=4,4897(5)$ Å) [3].

Температура полиморфного превращения соединения TmAgSn, определённая методом дифференциального термического анализа составила 941 °С.

Сравнительное изучение полученных соединений методом мессбауэровской спектроскопии (рис. 1, табл. 2) выявило различие в характере химических связей, образуемых атомами Sn: если в TmAgSn₂ олово находится в типичном для металлических систем состоянии, то в обеих модификациях TmAgSn имеется дополнительное взаимодействие, обусловленное перекрыванием 5s-орбиталей атомов Ag и 5p-орбиталей атомов Sn.

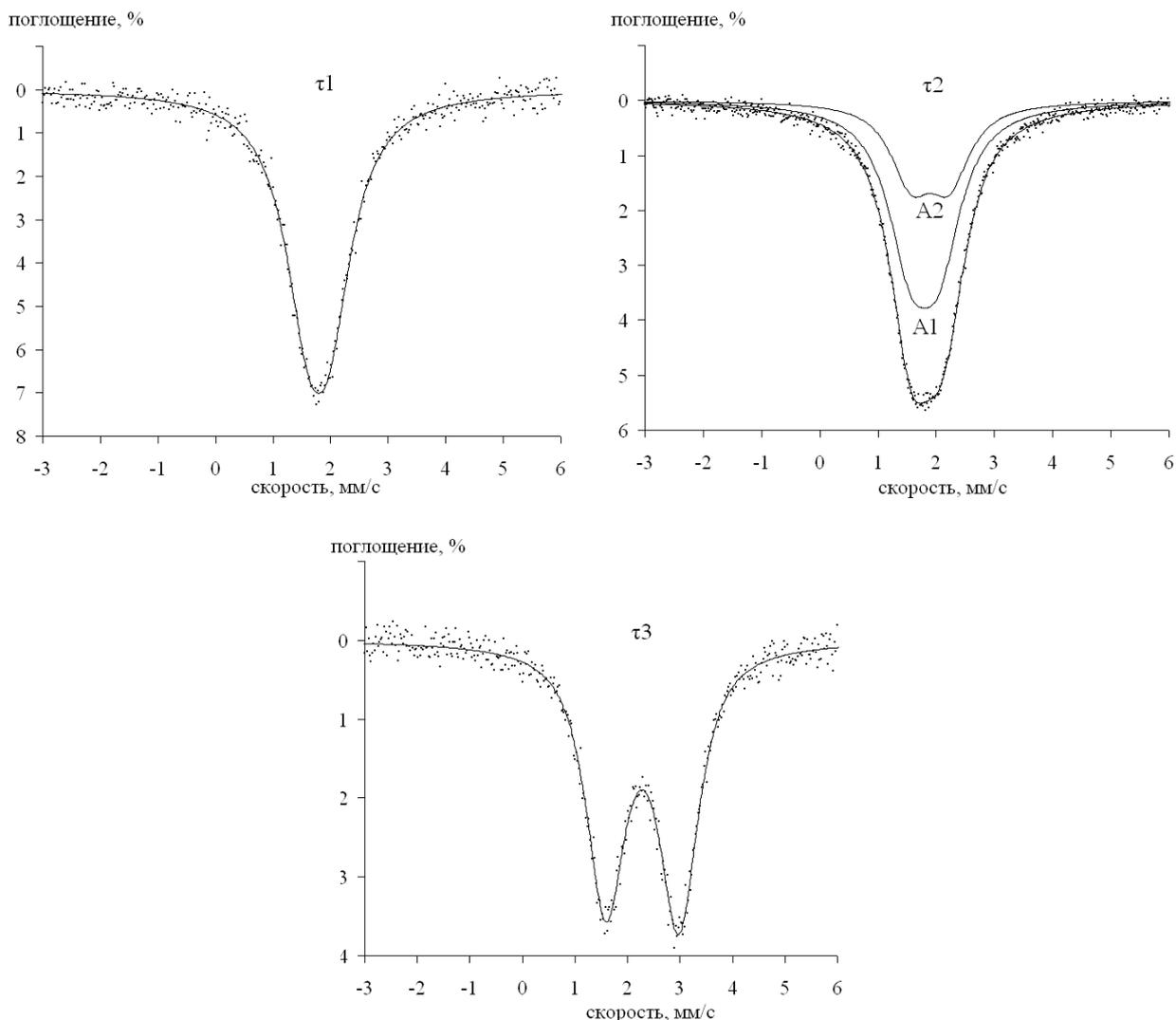


Рис. 1. Мёссбауэровские спектры атомов ^{119}Sn высоко- (τ_1) и низкотемпературной (τ_2) модификаций TmAgSn и TmAgSn_2 (τ_3).

Табл. 1. Значения параметров сверхтонкого расщепления полученные из модельных мёссбауэровских спектров атомов ^{119}Sn высоко- (τ_1) и низкотемпературной (τ_2) модификаций TmAgSn и TmAgSn_2 (τ_3).

	δ_1 , мм/с $\pm 0,03$	Δ_1 , мм/с $\pm 0,03$	Γ_1 , мм/с $\pm 0,03$	δ_2 мм/с $\pm 0,03$	Δ_2 , мм/с $\pm 0,03$	Γ_2 мм/с $\pm 0,03$	χ^2	S_1/S	S_2/S
τ_1	1,79	0,38	0,98	-	-	-	0,98	1,00	-
τ_2	1,80	0,49	0,94	1,90	0,65	0,85	0,96	0,67	0,33
τ_3	2,28	1,39	0,90	-	-	-	0,99	1,00	-

[1] Sebastian C. P., Eckert H. J. *Solid State Chem.* 179 (2006) 2376-2385.

[2] Sebastian C. P., Heymann G. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 633 (2007) 1551-1555.

[3] Romaka V. V, Davydov V. *J. Alloys Comp.* 457 (2008) 329-331.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ СОСТАВА $[\text{LnNi}_6\text{AA}_{12}][\text{Ln}'(\text{NO}_3)_6]$

Жаринова И. С.*, Лаврова М.А.**, Белоусов Ю.А., Долженко В.Д.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail*

** ira2526@yandex.ru, ** maryapril05@mail.ru*

Полиядерные комплексы 3d и 4f переходных металлов представляют интерес в качестве потенциальных ионных сенсоров, прекурсоров для создания 3d – 4f смешанных оксидов и молекулярных магнетиков.

Целью настоящей работы является синтез и исследование гетерометаллических комплексов никеля и РЗЭ с аминокислотой состава $[\text{LnNi}_6\text{AA}_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ (AA = аланин, пролин). На первой стадии синтезировали $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4$ для аланина, $n = 2$ для пролина), для этого к раствору НАА добавляли свежесоаженный и промытый гидроксид Ni, раствор нагревали при перемешивании, отделяли нерастворившийся гидроксид фильтрованием, фильтрат упаривали. При охлаждении выпадали игольчатые кристаллы. Вещества охарактеризованы РФА, ДТА.

Навески $\text{Ni}(\text{AA})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и нитрата РЗЭ при нагревании растворяли в EtOH (аланинат и пролинат брали в избытке, так как $\text{Ni}(\text{Ala})_2$ нерастворим в спирте, а $\text{Ni}(\text{Pro})_2$ - малорастворим), раствор приобретал фиолетовую окраску ($\lambda = 305\text{nm}$, 370nm , 550nm , 735nm , 840nm). Границы образования фиолетовых растворов в ряду РЗЭ зависят от природы аминокислоты. В случае аланина комплексообразование обнаружено для РЗЭ от La до Nd включительно; в присутствии нитрата Sm аланинат никеля не растворяется. Пролинат никеля растворяется в присутствии всех элементов ряда РЗЭ, но фиолетовый раствор, аналогичный растворам комплексов $\text{Ni}(\text{Ala})_2$, образуется только при использовании нитратов La-Tb. В реакции с нитратами Dy-Lu образуется синий раствор.

В спектрах поглощения всех соединений проявляются d-d переходы иона Ni^{2+} . Положение максимумов поглощения в спектрах растворов комплекса $[\text{LaNi}_6(\text{Ala})_{12}]^{3+}$ и комплексов $\text{Ni}(\text{Pro})_2$ с La-Tb близки, что свидетельствует об одинаковом геометрическом строении комплексов. Изменение вида спектров в ряду Dy-Lu (рис. 1) свидетельствует о наличии в системе 2-х или более комплексов, находящихся в равновесии, причем доля «октаэдрического» комплекса при уменьшении радиуса РЗЭ падает.

Для выделения комплексов из раствора к фильтратам фиолетовых комплексов добавляли спиртовой раствор нитрата соответствующего РЗЭ или Gd. При этом выпадал фиолетово-розовый кристаллический осадок.

Осадок фильтровали, промывали спиртом и диэтиловым эфиром. С аланином выделена серия комплексов состава $[\text{LnNi}_6\text{Ala}_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ и $[\text{LnNi}_6\text{Ala}_{12}][\text{Ln}, \text{Ln}'(\text{NO}_3)_6]$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$; $\text{Ln}' = \text{Gd}$. Соотношение ионов $\text{Ln}:\text{Gd}$ возрастает в ряду Ln - Nd от 1 до ~4.

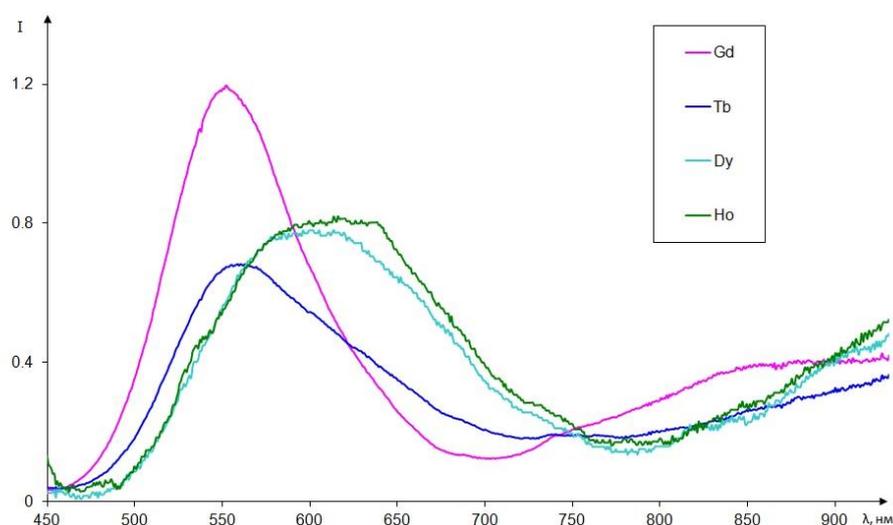
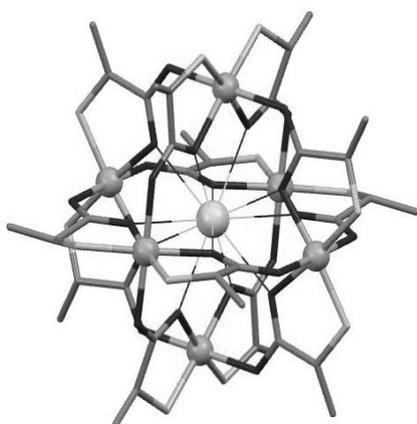


Рис.1 Электронные спектры поглощения.

В случае с пролином выделена серия комплексов $[\text{LnNi}_6\text{Pro}_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$). Состав установлен на основании элементного анализа (ICPMS, EDX), ДТА, РФА. По данным РФА в сериях соединения изоструктурны. Для комплексов состава $[\text{LnNi}_6\text{Pro}_{12}][\text{Ln}(\text{NO}_3)_6]$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}$) получены монокристаллы, причем для La, Ce, Nd они представляют собой тригональные призмы, как в комплексах с аланином, а в случае Eu и Sm имеют игольчатую форму.

Для комплекса состава $[\text{LaNi}_6\text{Ala}_{12}][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$ получены монокристаллы и проведен рентгеноструктурный анализ¹. Соединение кристаллизуется в тригональной сингонии (пространственная группа: R-3) с параметрами элементарной ячейки: $a = 14.2707(5) \text{ \AA}$, $c = 32.0000(15) \text{ \AA}$, $V = 5643.79 \text{ \AA}^3$, R-фактор=6.72%. В центре катиона (рис. 2) $[\text{LaNi}_6\text{Ala}_{12}]^{3+}$ располагается атом лантана, ближнее координационное окружение которого представляет собой икосаэдр (к.ч. = 12), образованный атомами кислорода 12 карбоксильных групп аланинат-иона. В центре аниона $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ расположен атом лантана, окруженный шестью нитратными группами (кч=12, икосаэдр).



строение $[\text{LaNi}_6\text{Ala}_{12}]^{3+}$



строение $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$

Рис. 2. Строение катиона и аниона комплекса $[\text{LaNi}_6\text{Ala}_{12}][\text{La}(\text{NO}_3)_6]$.

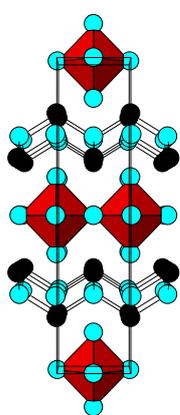
¹ Авторы благодарны Троянову С.И. за съемку и расшифровку структуры.

НОВЫЕ ОКСОГАЛОГЕНИДЫ ВИСМУТА СО СЛОИСТОЙ ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

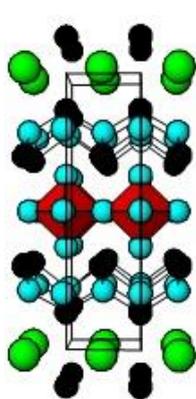
Захаров А.Ю., Чаркин Д. О., Казаков С.М.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail alexan.zakharov@yandex.ru

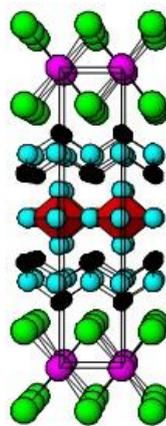
Многокомпонентные оксиды и оксогалогениды висмута со слоистыми перовскитоподобными структурами привлекают пристальное внимание в связи с широким спектром проявляемых прикладных свойств и богатой



Bi_2WO_6



$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ (1)



(2)

структурной химией [1 – 3]. Кроме того, данное семейство открывает широкие возможности для поиска и исследования роли различных факторов, определяющих как возникновение свойств, так и само структурообразование. Одним из таких факторов является гетеровалентное замещение в катионных позициях перовскитных слоев в позиции с октаэдрическим окружением (B). Влияние этого фактора на структурообразование прослежено нами на примере двух близкородственных структурных типов (1 и 2), производных от структуры русселита Bi_2WO_6 (Рис.). Для обеспечения зарядового баланса необходимо частичное замещение W^{VI} на катионы с меньшим зарядом, однако степень замещения различна: для структуры 1 ($\text{Bi}_4\text{W}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_8\text{Cl}$) она составляет $x = 1/(6-n)$, а для структуры 2 ($\text{Bi}_4\text{W}_{1-y}\text{M}_y\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$) несколько меньше: $y = 0.6/(1-n)$, где n – заряд катиона M^{n+} , замещающего W^{VI} . Таким образом, в зависимости от химической природы и размера заместителя, могут быть реализованы либо обе структуры, либо только структура 2.

Поиск новых соединений со структурами 1 и 2 проводили для $\text{M}^{\text{I}} = \text{Li}$; $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Lu}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ru}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Ce}$. Вещества синтезировали стандартным ампульным методом в вакууме или под варьируемым давлением кислорода. Выбор температурного режима (750 – 850°C), длительности отжига (48 – 120 ч) и исходных веществ (бинарных и тройных оксидов и оксогалогенидов) подбирали индивидуально. В результате получен массив из более, чем 40 соединений.

Соединения со структурой **1** впервые получены нами для $M = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ и Sc ; их аналоги были ранее описаны для $M = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}$, и Cu [4 – 7]. Все рентгенограммы интерпретированы нами в предположении тетрагональных примитивных ячеек с $a \sim 3.8\text{\AA}$ и $c \sim 14\text{\AA}$, что согласуется с литературными данными для родственного соединения $\text{Bi}_4\text{W}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_8\text{Cl}$ [2]. Для соединений со структурой **2** набор возможных заместителей ожидаемо расширяется и включает также $\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sn}$ и Zr .

Анализ полученных результатов показывает, что допустимая предельная степень гетеровалентного замещения W^{VI} , определяющая возможность образования слоистых структур **1** и **2**, в большей мере определяется химической природой элемента-заместителя, чем его размером. В частности, катионы Fe^{3+} и Ga^{3+} обладают сходными радиусами, но структура типа **1** образуется только с первым из них. Влияние замещения в перовскитном слое $[(M,W)\text{O}_4]$ на особенности состава флюоритоподобных слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$ изучено нами на примере частичного замещения ионов Bi^{3+} катионами La^{3+} . Предельная степень замещения (z) в твердых растворах $\text{Bi}_{4-z}\text{La}_z\text{Co}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_8\text{Cl}$ (1) и $\text{Bi}_{4-z}\text{La}_z\text{Co}_{0.2}\text{W}_{0.8}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ (2) оказалась равной ≈ 0.7 , что практически совпадает с данными для исследованных ранее твердых растворов $\text{Bi}_{4-z}\text{La}_z\text{NbO}_8\text{Cl}$ (1) и $\text{Bi}_{4-z}\text{La}_z\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ (2) [8]. Проведенное нами рентгеноструктурное исследование $\text{Bi}_{3.5}\text{La}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_8\text{Cl}$ ($P4/mmm$, $a = 3.8640(1)\text{\AA}$, $c = 14.1996(3)\text{\AA}$, $R_{\text{B}} = 0.023$, $\chi^2 = 1.94$) показало, что распределение Bi^{3+} и La^{3+} аналогично их распределению в структуре $\text{Pb}_{0.4}\text{Bi}_{1.1}\text{La}_{0.5}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{O}_8\text{Cl}$ [8]: катионы La^{3+} заполняют только позицию с чисто кислородным окружением.

1. C.A. Paz de Araujo, J.D. Cuchiaro, L.D. McMillan, M.C. Scott, J.F. Scott. *Nature (London)* 374 (1995) 627-629.
2. D.O. Charkin. *Russ. J. Inorg. Chem.* 53 (2008) 1977 – 1996.
3. K.D.M. Harris, W. Ueda, J.M. Thomas, G.W. Smith. *Angew. Chem. Int. Ed.* 27 (1988) 1227-1416.
4. D. Ávila-Brande, A. R. Landa Cánovas, L. C. Otero-Díaz. *Acta Cryst. B64* (2008) 438-447.
5. D. Ávila-Brande, A. R. Landa Cánovas, L. C. Otero-Díaz, S. Bals, G. Van Tendeloo. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1853-1858.
6. D. Ávila-Brande, A. R. Landa Cánovas, L. C. Otero-Díaz. *Chem. Mater.* 19 (2007) 323-328.
7. D. Ávila-Brande, A. Gómez-Herrero, A. R. Landa Cánovas, L. C. Otero-Díaz. *Solid State Sci.* 7 (2005) 486-496.
8. D.O. Charkin, S.M. Kazakov, D.N. Lebedev. *Russ. J. Inorg. Chem.* 55 (2010) 1323 – 1332.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ С НИЗКИМ ПОРОГОМ ПЕРКОЛЯЦИИ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Калашник А.В., Калашник Н.А., Сердан А.А., Савченко Д.В.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail alexander.kalashnik@chemmsu.ru

Значительный интерес представляет исследование электрофизических свойств композиционных материалов, представляющих собой макрогетеросистему диэлектрик-проводник. Резкое изменение электропроводности, теплопроводности и вещественной части диэлектрической проницаемости в области перколяционного перехода позволяет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии при небольших вариациях одного из компонентов.

В работе были исследованы бинарные системы терморасширенный графит (ТРГ)–пеновермикулит (ПВ), ТРГ–стеарин, мелкодисперсный кристаллический графит (МКГ)–стеарин, дробленая графитовая фольга (ДГФ)–стеарин. Объемную долю наполнителя рассчитывали исходя из массовой доли по следующей формуле:

$$\varphi_{np} = \frac{\rho_{диэл} \cdot \omega_{np}}{\rho_{np} + \omega_{np} \cdot (\rho_{диэл} - \rho_{np})}$$

Плотность стеарина 0,9 г/см³, плотность мелкокристаллического графита – 2,2 г/см³. По данным рентгенофазового анализа, плотности ТРГ и ДГФ совпадают с плотностью МКГ, плотность ПВ составляет 2,25 г/см³.

Электропроводность образцов измеряли с помощью анализатора импеданса Novoterm НТ 1400 на переменном токе в диапазоне частот от 0,1 Гц до 3 МГц. Образцы для электрофизических измерений имели цилиндрическую форму с диаметром 12,7±0,1 мм и высотой 877±3 мкм.

Для системы МКГ–стеарин порог перколяции $\varphi_c = 8,5$ об. %, для системы ДГФ–стеарин $\varphi_c = 3,2$ об. %, для системы ТРГ–стеарин $\varphi_c = 0,4$ об. %, а для системы ТРГ–ПВ $\varphi_c = 3,6$ об. %. Для систем со стеарином полученные результаты объясняются тем, что у частиц ТРГ аспектное отношение гораздо больше, по сравнению с другими графитовыми материалами. Также следует отметить, что стеарин по сравнению с ПВ позволяет в 9 раз снизить порог протекания, это объясняется более равномерным распределением частиц ТРГ в матрице стеарина.

В соответствии с классической теорией перколяции [i] вблизи порога протекания значения электрической проводимости (σ) материала и

объемной доли (ϕ) наполнителя подчиняются следующему степенному закону:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot |\phi_c - \phi|^t,$$

где σ – электропроводность образца $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, σ_0 – электропроводность проводящей фазы $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, ϕ – объемная доля наполнителя, ϕ_c – значение порога протекания, t – критический индекс электропроводности.

Для системы ТРГ-стеарин значение критической экспоненты получилось равным 2,0, для МКГ-стеарин – 1,8, для ДГФ-стеарин – 2,9, а для ТРГ-ПВ – 2,6. Значения критической экспоненты близки к теоретическому, что характерно для порога с образованием наполнителем трехмерной проводящей сетки [i].

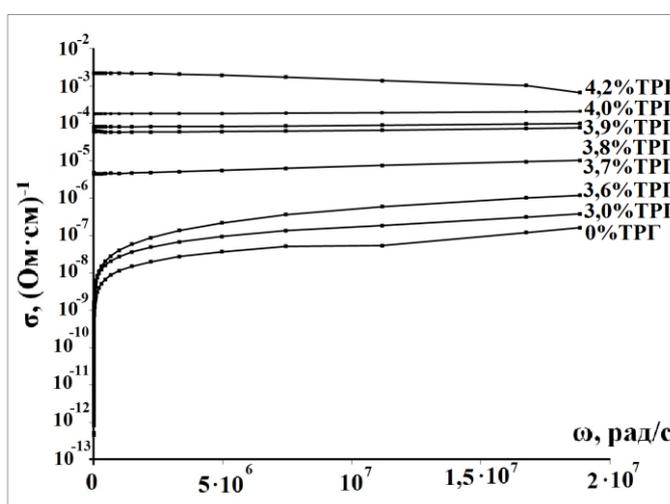


Рис. 1. Зависимость электропроводности образцов ТРГ-ПВ с различным содержанием ТРГ от циклической частоты.

В системе ТРГ-ПВ до наступления порога протекания в переменном электрическом поле на противоположных сторонах частиц пеновермикулита и ТРГ возникают индуцированные заряды, поэтому каждая пара разноименно заряженных участков соседних частиц, разделенных зазором, может рассматриваться как конденсатор. В рамках такого представления может подойти схема, содержащая участки цепи из последовательно соединенных емкостей, подключенные параллельно, таким образом, общий импеданс до наступления порога протекания выражается следующим образом:

$$Z = \frac{1}{\omega C + \frac{1}{R}},$$

где ω - циклическая частота, C и R - емкость и сопротивление соответственно.

[1] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *УФН* 117, 3(1975). 401-435.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С ОСНОВАНИЕМ ШИФФА

Коваленко А. Д.^{*}, Уточникова В. В.^{**}

^{*} Факультет Наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы 1, корп.Б, стр. 73, e-mail: adk1094@yandex.ru

^{**} Лаборатория химии координационных соединений Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва.

Комплексы лантанидов (КС), излучающие в ближнем ИК диапазоне, представляют большой практический и теоретический интерес. Они находят большое применение в биовизуализации и телекоммуникации, что связано с наличием окон прозрачности у биотканей и кварцевого волокна в ближнем ИК диапазоне.

Однако, эффективность ИК люминесценции КС РЗЭ все еще низка. Это может быть объяснено необходимостью низкого триплетного уровня лиганда а также легкостью гашения ИК люминесценции на колебаниях координированных молекул растворителя.

Для того, чтобы решить данные вопросы, мы предложили следующий N,N-донорный анионный лиганд (рис. 1), акцепторные группы которого позволяют ожидать низкий триплетный уровень, а большое число донорных атомов — отсутствие координированных молекул растворителя.

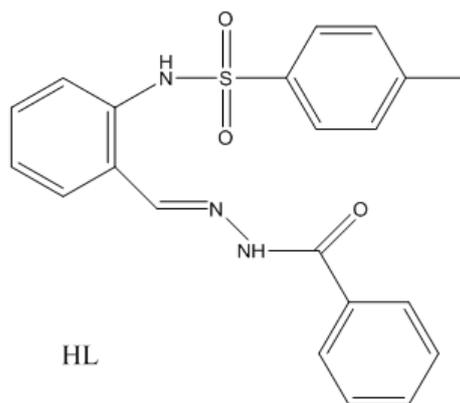


Рис. 1. Органический лиганд HL.

Но при этом из-за слабой силы NH кислот необходимо было проверить саму возможность депротонирования лиганда. Для этого был проведен синтез его калиевой соли (KL) согласно уравнению реакции 1 в спиртовой среде.



Ее состав был подтвержден по совокупности методов элементного, рентгенофазового анализов, а факт депротонирования лиганда — методом протонного магнитного резонанса. Также для нее был получен структурный мотив, и расчетные данные для рентгенограммы совпали с экспериментальными.

Синтез комплексов лантанидов проводился по обменной реакции между калиевой солью лиганда и солью лантанида согласно уравнению 2 в спиртовом растворе.



Где $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Lu}$.

При этом оказалось, что они имеют неожиданный состав $\text{Ln}_2\text{L}_3\text{X}_3$ и не содержат молекул растворителя. Для подтверждения индивидуальности полученных соединений в реакции 2 бралось различное соотношение исходных реагентов, при этом оказалось, что состав действительно не изменяется. Состав комплексов был подтвержден по совокупности методов элементного, термического, рентгенофазового анализов, масс-спектрометрии MALDI, протонного магнитного резонанса.

Для комплексов ИК излучающих РЗЭ люминесценция комплексов соответствует люминесценции иона лантанида и не содержат люминесценции органического лиганда, что свидетельствует о полноте переноса энергии с лиганда на металл. Оказалось, что времена жизни их люминесценции не зависят от температуры, это подтверждает отсутствие гашения на колебаниях связей. Полученные для них квантовые выходы являются высокими для данного класса соединений, что указывает на перспективность их дальнейшего применения.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{4+\delta}$

Колчина Л.М.^{*}, Лысков Н.В.^{**}, Мазо Г.Н.^{*}

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: Ludmila.Kolchina@yandex.ru*

*** Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия*

Оксиды, обладающие смешанной (электронно-ионной) проводимостью, привлекают внимание исследователей, поскольку такие соединения могут служить основой для создания перспективных функциональных материалов, таких как катоды твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), катализаторы парциального окисления углеводородов или мембраны для сепарации кислорода [1]. Ранее было показано, что $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ является перспективного катодного материала ТОТЭ [2]. Гетеровалентное замещение Pr^{3+} на Ce^{4+} должно позволить существенно улучшить характеристики купрата празеодима, важные для его практического применения. Во-первых, предполагается, что такое гетеровалентное замещение способствует повышению электропроводности благодаря генерации электронных носителей заряда. Во-вторых, оно может приводить к росту каталитической активности купрата в реакции восстановления кислорода. Несмотря на то, что низкотемпературные свойства фаз $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($T < 300$ К) активно изучались на протяжении длительного времени в связи с возможностью их использования в качестве высокотемпературных сверхпроводников [3], сведений о поведении таких фаз при высоких температурах в литературе содержится крайне мало. Таким образом, целью данной работы являлось получение фаз $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x \leq 0.15$), а так же исследование их высокотемпературных свойств.

Купраты состава $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0.05; 0.10; 0.15$) были получены стандартным твердофазным методом на воздухе. В качестве исходных реагентов использованы оксиды Pr_6O_{11} , CeO_2 и CuO . Фазовый состав образцов контролировался при помощи метода порошковой рентгеновской дифракции. Содержание кислорода в образцах определено методом йодометрического титрования. Измерение электропроводности проведено четырехконтактным методом с помощью потенциостата Р-30 (ООО «Элинс», Россия) в режиме циклической развертки потенциала в интервале от -100 мВ до 100 мВ со скоростью 20 мВ/с в интервале температур 100-900 °С на воздухе. Также в работе была исследована реакционная способность $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ по отношению к твердым электролитам $\text{ZrO}_2/8$ мол. % Y_2O_3 (YSZ), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) и $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

(LSGM). С этой целью были приготовлены смеси исследуемых купратов с твердыми электролитами в соотношении 1:1 по массе и отожжены при 900 °С в течение 25 часов.

При помощи метода иодометрического титрования установлено, что увеличение степени замещения празеодима на церий в $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ приводит к росту индекса кислородной нестехиометрии δ . Анализ термического поведения $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ показал, что при нагревании до 900 °С на воздухе изменения массы образцов и, соответственно, кислородного содержания не происходит. При исследовании зависимости электропроводности $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ от концентрации допанта было определено, что электропроводность имеет максимум при $x = 0.05$. Установлено, что характер изменения электропроводности $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ при варьировании содержания церия находится в строгой зависимости от содержания кислорода в образце. Исследование химической стабильности $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ по отношению к твердым электролитам позволило установить, что указанные купраты могут использоваться в качестве катодных материалов совместно с электролитами GDC и LSGM.

[1] Knauth P., Tuller H.L. *Journal of the American Ceramic Society* 85(7) (2002) 1654–1680.

[2] Lyskov N.V., Kaluzhskikh M.S., Leonova L.S., Mazo G.N., et al. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 18357-18364.

[3] Tokura Y., Takagi H., Uchida S. *Nature* 337 (1989) 345-347.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-08-01260), Сколковского института науки и технологий и Программы развития МГУ до 2020 года.

ГЕКСАЦИАНОФЕРАТЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Fe, Co, Ni, Cu) КАК ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ H_2O_2

Комкова М.А.^{*}, Ситникова Н.А.^{*}, Карякин А.А.^{**}

^{} Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: mkomkova@gmail.com*

*^{**} Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Определение пероксида водорода является важной задачей экологического мониторинга, контроля промышленного производства, медицины. Наиболее эффективным электрокатализатором восстановления пероксида водорода, является берлинская лазурь (БЛ), так называемая, «искусственная пероксидаза»: сенсоры на основе БЛ демонстрируют чувствительность до $1 \text{ А} \cdot \text{М} / \text{см}^2$ и селективность по отношению к H_2O_2 в 1000 раз большую, чем для платиновых электродов (наиболее используемых для электрокатализа восстановления H_2O_2) [1].

Невысокая операционная стабильность покрытий БЛ при определении высоких концентраций или многократном использовании – причина интенсивного исследования цианоферратов других переходных металлов (в том числе, реактивов Фентона), аналогов БЛ, как электрокатализаторов восстановления H_2O_2 . В настоящей работе показано, что электрокатализ $NiHCF$, $CoHCF$ и $CuHCF$ осуществляется за счет присутствия в их структуре берлинской лазури в качестве дефектов.

Берлинская лазурь демонстрирует высокую каталитическую активность в низкопотенциальной области, с потенциалом полуволны, практически совпадающим с потенциалом редокс-перехода берлинская лазурь|берлинский белый [2]. В то же время, диапазоны электрокаталитической активности других цианоферратов отделены от областей их редокс-активности, лежащих в более анодных областях потенциалов. В свою очередь, восстановление H_2O_2 цианоферратами Ni, Co и Cu осуществляется при потенциалах, аналогичных таковым для БЛ, однако чувствительность определения в среднем на два порядка величины ниже, чем для берлинской лазури. Эффективность восстановления H_2O_2 при потенциалах вблизи редокс-перехода берлинская лазурь|берлинский белый также не может быть обусловлено термодинамически: потенциал полуволны восстановления пероксида водорода цианоферратами не зависит от pH, в то время как потенциал реакции окисления H_2O_2 pH-зависим. Наличие берлинской лазури в качестве дефектов в структуре

цианоферратов Ni, Co, Cu подтверждают также данные дифференциально-импульсной вольтамперометрии.

Берлинская лазурь, таким образом, является единственным эффективным электрокатализатором восстановления H_2O_2 в ряду цианоферратов Fe, Ni, Co, Cu. Тем не менее, не содержащие железо цианоферраты, не будучи высокочувствительными к H_2O_2 , могут выступать в качестве стабилизирующей матрицы для создания сенсора с рекордными характеристиками благодаря изоструктурности берлинской лазури, своей механической и операционной стабильности [3].

[1] A.A. Karyakin, O.V. Gitelmacher, E.E. Karyakina. *Analytical chemistry* 67 (1995) 2419- 2423.

[2] A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, L. Gorton. *Electrochemistry Communications* 1 (1999) 78-82.

[3] N.A. Sitnikova, A.V. Borisova, M.A. Komkova, A.A. Karyakin. *Analytical chemistry* 83 (2011) 2359-2363.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПЛЕНОЧНОЙ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / AlO_x / GaN / Al_2O_3$

Кондратьева О.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук, 119991, Москва, Россия
e-mail: ol.kondratieva@gmail.com*

Термодинамическое моделирование процессов взаимодействия компонентов пленочных гетероструктур является важной частью исследования, поскольку в определенной мере позволяет спрогнозировать и избежать протекания нежелательных реакций на межфазной границе. В докладе с термодинамической точки зрения рассматриваются реакции, которые могут протекать на межфазных границах гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / AlO_x / GaN / Al_2O_3$, на базе которой могут быть созданы спинтронные устройства [1]. Для их оценки был выполнен расчет изменения энергии Гиббса ΔG°_T в интервале 298÷1200 К.

Выбор незамещенной феррит-шпинели $MgFe_2O_4$ в качестве исходного компонента в реакциях обусловлен отсутствием термодинамических данных для исследуемого твердого раствора состава $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$, который характеризуется температурой магнитного разупорядочения 450 К и полупроводниковой проводимостью. Необходимые для расчетов справочные данные брали из [2–5].

Согласно литературным данным [6–7] и сделанному выше допущению, на межфазной границе $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / AlO_x$ возможно образование твердых растворов состава $(MgAl_2O_4)_x(FeAl_2O_4)_y(FeFe_2O_4)_{1-x-y}$, $Mg(Al_{2-x}Fe_x)O_4$, $Mg(Fe_{1-x}Al_x)_2O_4$ или $Mg_{1-x}Fe_xAl_2O_4$, а на межфазной границе GaN / Al_2O_3 – AlN или $Al_xGa_{1-x}N$. Реакции и результаты расчета представлены в таблице «Изменение энергии Гиббса предполагаемых реакций в зависимости от температуры»

Реакция	ΔG°_T , кДж					
	298 К	400 К	600 К	800 К	1000 К	1200 К
<i>Межфазная граница $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4 / AlO_x$</i>						
$MgFe_2O_4 + 3Al_2O_3 = MgAl_2O_4 + 2FeAl_2O_4 + 1/2O_2$	127.9	129.5	136.8	149.3	199.8	217.0
$MgFe_2O_4 + Al_2O_3 = MgAl_2O_4 + Fe_2O_3$	-21.4	-35.7	-66.0	-99.1	-146.2	-190.4
<i>Межфазная граница GaN / Al_2O_3</i>						
$GaN + 1/2Al_2O_3 = AlN + 1/2Ga_2O_3$	131.0	131.0	130.1	128.7	126.9	125.0
$GaN + \frac{x}{2}Al_2O_3 = Al_xGa_{(1-x)}N + \frac{x}{2}Ga_2O_3 (x = 0.5)$	195.4	212.0	244.5	277.0	309.5	341.9

Как следует из расчетных данных, энергия Гиббса реакции $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ с AlO_x характеризуется положительными значениями в случае образования возможных продуктов реакции MgAl_2O_4 и FeAl_2O_4 . По-видимому, в этом случае взаимодействие между компонентами пленочной гетероструктуры в процессе ее кристаллизации будет отсутствовать. На границе $\text{GaN} / \text{Al}_2\text{O}_3$ образование нитрида алюминия и смешанных нитридов алюминия-галлия с точки зрения термодинамики также маловероятно. Это обстоятельство позволяет использовать оксид алюминия в качестве барьерного слоя при создании полупроводниковых пленок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_2\text{O}_4$ на GaN с температурой магнитного разупорядочения 450 К и величиной магнитонасыщения, сопоставимой с аналогичной величиной для объемного аналога.

Таким образом, есть все основания полагать, что указанный подход даст возможность контролировать состояние межфазной границы и создавать пленочные гетероструктуры для устройств спинтроники, функционирующие при температурах до 450 К.

[1] A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, A. N. Vasiliev. *Journal of Basic and Applied Physics* 2 (2) (2013) 86-94.

[2] JANAF Thermochemical Tables Third Edition. M. W. Chase, Jr., C. A. Davies, J. R. Downey, Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 14 (1) (1985) 1856 p.

[3] В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. Изд. «Химия», 1970 г.

[4] A. I. Turkin, V. A. Drebushchak, Y. A. Kovalevskaya and I. E. Paukov. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 92 (3) (2008) 717–721.

[5] A. Belousov. *Sc.D. dissertation. Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 2010.*

[6] W. Pies, A. Weiss. *The Landolt-Börnstein Database: f3129, XXI.1.1 Simple oxo-compounds of iron (oxoferrates)* (1977) 585-604.

[7] R. Allmann, W. Pies, A. Weiss. *The Landolt-Börnstein Database: d7820, XIV.1.1 Simple oxo-compounds of aluminium (oxoaluminates)* (1980) 202-220.

АНИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЗЭ С БИСАЦИЛПИРАЗОЛОНАМИ

Краснобров В.Д., Белоусов Ю.А., Дроздов А.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
hitfooter@gmail.com*

Комплексные соединения лантанидов с органическими лигандами находят применение в светоизлучающих устройствах (OLED), сенсорных системах, в качестве биологических меток и др. За последние три десятилетия для широкого круга лигандов, в частности β -дикетонов, карбоновых кислот, ароматических дииминов разработаны общие синтетические подходы, благодаря которым стало возможным направленное получение структур различного строения. Однако, ввиду особенностей координационной химии РЗЭ – характерных для этих элементов высоких КЧ, ненаправленности и ионного характера связей – даже небольшое усложнение структуры лиганда значительно затрудняет предсказание структурных свойств комплексных соединений.

Ранее мы изучали комплексы РЗЭ с моно- и бис-ацилпиразолонатами. Для моноацилпиразолонатов – гетероциклических аналогов β -дикетонов – характерно образование моноядерных комплексов с сильно искаженным координационным полиэдром центрального атома. Для бис-ацилпиразолонатов РЗЭ были известны почти исключительно биядерные структуры.

Целью данной работы является синтез, исследование структуры и люминесцентных свойств комплексов состава $[\text{NBu}_4]^+[\text{Ln}(\text{Q}_n\text{Q})_2]^-$, $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$; $n = 8, 10$. Структура лиганда приведена ниже:

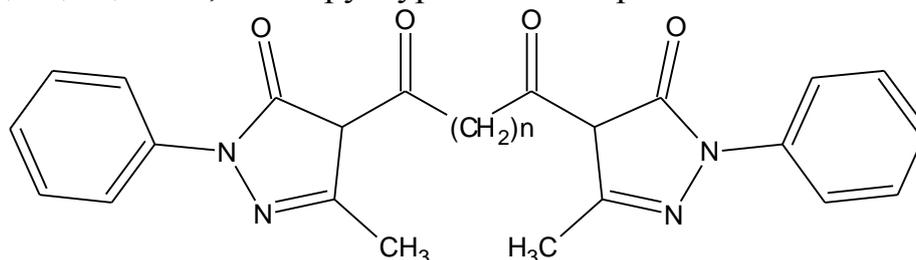


Рис. 1. Структура лигандов $\text{H}_2\text{Q}_n\text{Q}$, $n=8,10$

Синтез проводили в смеси этанола и хлороформа, исходя из тетрабутиламмонийиодида, нитрата РЗЭ, щелочи и лиганда $\text{H}_2\text{Q}_n\text{Q}$.



Вещества были охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, СНН-элементного анализа, фотолюминесцентной спектроскопии. Методом рентгеноструктурного анализа была определена структура тербиевого

комплекса. Комплекс гадолиния был получен для определения триплетного уровня изучаемого лиганда.

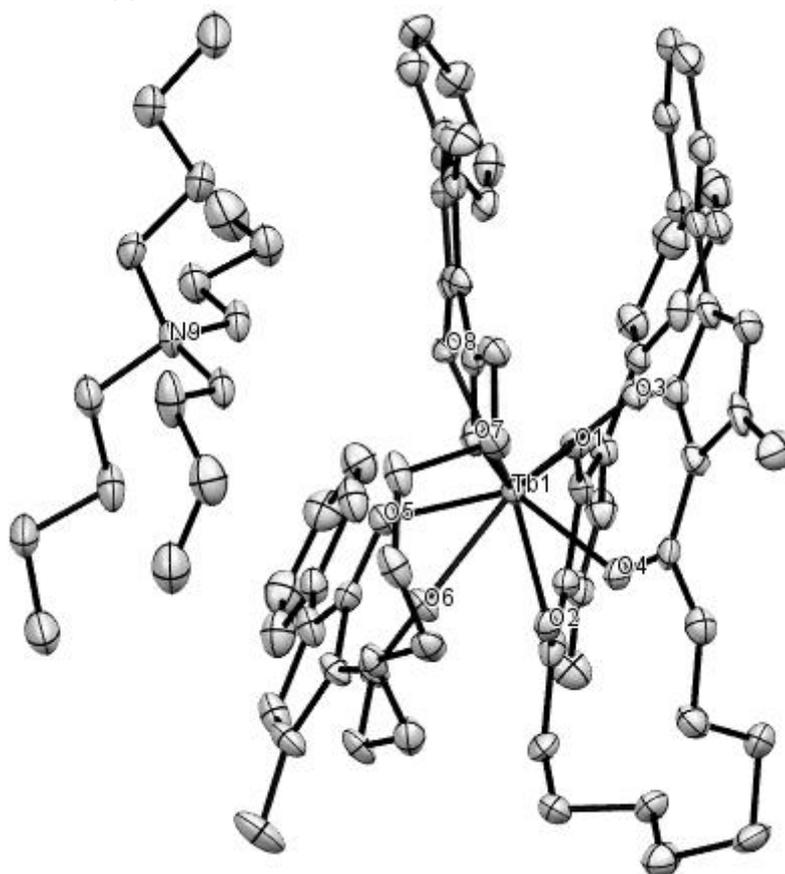


Рис.2. Кристаллическая структура комплекса $\text{NBu}_4[\text{Tb}(\text{Q}_8\text{Q})_2]$, вид вдоль оси c . Атомы водорода и внешнесферные молекулы этанола не показаны для наглядности.

Структура образована ионами NBu_4^+ и $[\text{Tb}(\text{Q}_8\text{Q})_2]^-$, причем в анионе реализуется высокосимметричное окружение атома тербия – квадратная антипризма. Так, отклонение длины связи Tb-O от среднего значения не превышает 2.7%, углы в основаниях составляют $90^\circ \pm 1.5'$, что существенно меньше, чем для других структур ацилпиразолонатов РЗЭ.

Комплексы тербия уже при комнатной температуре демонстрируют интенсивную люминесценцию в зеленой области спектра, связанную с переходами внутри f -оболочки иона. Люминесценция комплексов европия проявляется только при охлаждении комплексов до температуры жидкого азота, что может быть объяснено колебательным тушением люминесценции европия. Люминесцентные спектры комплексов европия свидетельствуют о высокой симметрии ближнего координационного окружения центрального иона.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И СПИНОВАЯ МОДЕЛЬ ДЛЯ СЛОЖНОГО СЕЛЕНИТ-ОКСОХЛОРИДА ИТТРИЯ-МЕДИ

$\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

Кузнецова Е.С.*, Бердоносков П.С.* , Долгих В.А.* , Захаров К.В.** , Блэк К.*** ,
Лайтфут Ф.*** , Волкова О.С.** , Васильев А.Н.**

* *Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail e.kuznetsova@inorg.chem.msu.ru*

** *Физический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

*** *School of Chemistry, University of St Andrews, St Andrews, Fife KY16 9ST,
UK*

Синтезирован и охарактеризован иттриевый аналог минерала францисита $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$.

Полученное соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = 6.354(1) \text{ \AA}$, $b = 9.630(1) \text{ \AA}$, $c = 7.220(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$). Структура данного соединения представляет собой открытый каркас, образованный искаженными кубами $[\text{BiO}_8]$, плоскими квадратами $[\text{CuO}_4]$ и пирамидами $[\text{SeO}_3\text{E}]$, где E – неподеленная электронная пара атома селена. Квадраты $[\text{CuO}_4]$ соединены вершинами, и атомы меди формируют искаженную сетку кагоме (рис. 1).

Проведено исследование магнитных свойств $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. В данной фазе наблюдается установление данного магнитного порядка при $T_N = 36.3 \text{ K}$, что подтверждается данными измерений магнитной восприимчивости, намагниченности, теплоемкости и низкотемпературной нейтронной дифракции. Уточнение магнитной структуры по данным нейтронодифракционного эксперимента показывает, что в отсутствие магнитного поля наблюдается скошенная ферримагнитная ориентация спинов Cu^{2+} в пределах искаженного слоя кагоме, а слои упорядочены антиферромагнитно вдоль кристаллографической оси c (рис. 2).

При низких температурах в изучаемом соединении наблюдается метамагнитный переход ($BC = 2.6 \text{ T}$, $T = 2 \text{ K}$), обусловленный подавлением обменных взаимодействий между слоями. Основные компоненты g -тензора Cu^{2+} остаются постоянными во всем диапазоне температур и имеют средние значения $g_1 = 2.18(4)$, $g_2 = 2.10(6)$, $g_3 = 2.05(9)$.

Магнитное поведение иттриевого соединения со структурой францисита аналогично поведению $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ [1].

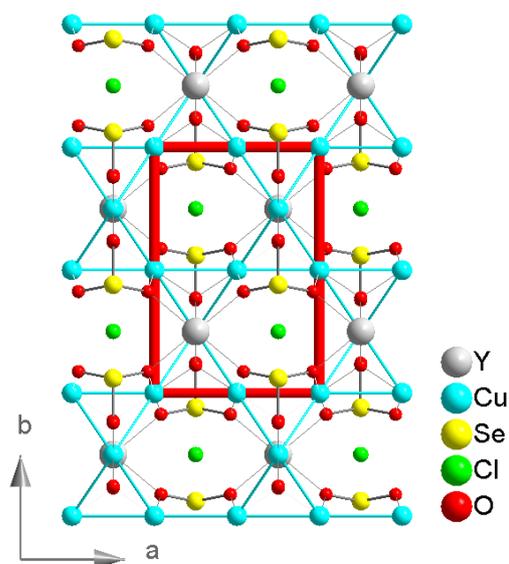


Рис. 1. Структура соединения $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

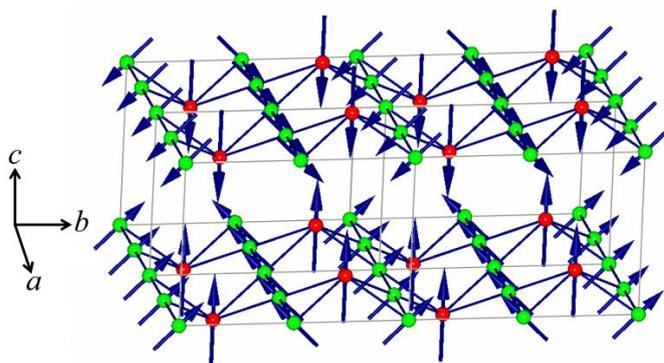


Рис. 2. Уточненная магнитная структура соединения $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ($BC = 2.6 \text{ T}$, $T = 2 \text{ K}$): спины $\text{Cu}(1)$ имеют скошенную ориентацию, спины $\text{Cu}(2)$ направлены вдоль кристаллографической оси c .

Автор выражает благодарность Зверевой Е.А. (Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), Кларк Л. (School of Chemistry, University of St Andrews), Кокельманн В. (ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Oxfordshire).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 12-03-00665 и 2-03-92604-КО_a)

[1] M. Pregelj, O. Zaharko, A. Günther, A. Loidl, V. Tsurkan, S. Guerrero. *Phys. Rev. B* 86 (2012) 144409.

КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{LiNaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ - КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Кузовчиков С.М.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail sk804475@gmail.com

Фторидофосфаты состава $(\text{Li},\text{Na})_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) являются перспективными катодными материалами для литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой теоретической удельной ёмкости (свыше 200 мАч/г), более высокому потенциалу циклирования по сравнению с оксидными материалами, и привлекательным кинетическим характеристикам за счет однофазного механизма де/интеркаляции [1, 2].

В результате ионного обмена в электрохимической ячейке $\text{LiNaMPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) переходит в $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$) с полным замещением ионов Na в протяженных каналах перпендикулярно плоскости *ac* и сохранением исходного каркаса структуры [3]. Известно, что электрохимический потенциал пары $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ в таких материалах выходит за пределы «окна» устойчивости коммерческих электролитов. Понизить потенциал возможно путем частичного замещения Co на Fe, обладающее меньшим потенциалом пары $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ [4].

Криохимический метод синтеза позволяет получать многокомпонентные и многофазные материалы с необходимыми для катодного материала характеристиками, а именно, высокой степенью химической однородности, строго контролируемым размером частиц и высокой удельной поверхностью [5].

Цель работы – получение фторидофосфата $\text{LiNaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ криохимическим методом и исследование электрохимических свойств катодного материала на его основе.

Композитный катодный материал состава $\text{LiNaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ получен криохимическим методом. Уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда по данным порошковой дифракции (*Pnma*, $a = 10.9327(4)$, $b = 6.3442(3)$, $c = 11.3973(4)$, $V = 790.50(4)$, рис. 1a) подтвердило изоструктурность с $\text{LiNaMPO}_4\text{F}$. Соотношение Co:Fe подтверждено методом ЛРСА. Содержание сажи в композите по данным термогравиметрии составило 9.4% масс. Анализ микрофотографий, полученных с помощью метода РЭМ, показал, что композит состоит из частиц размером 50÷150 нм.

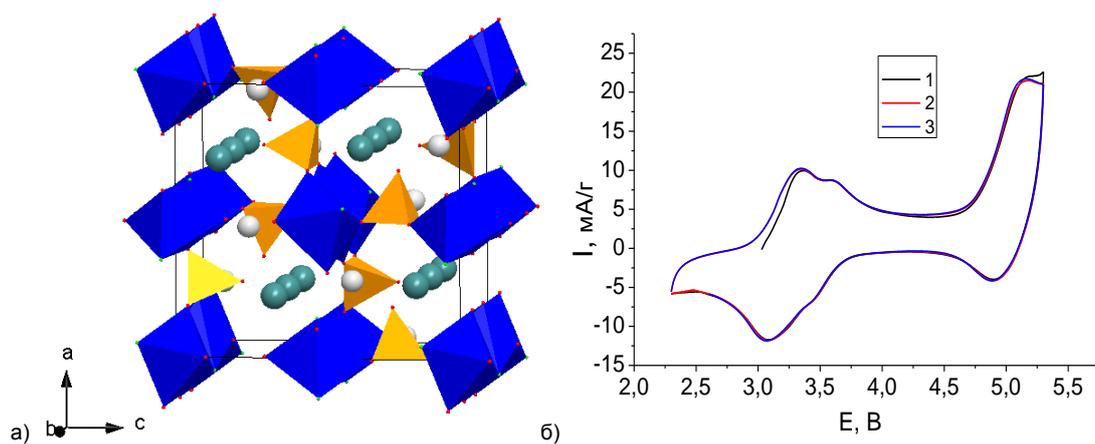


Рис. 1. а) Структура $\text{LiNaMPO}_4\text{F}$. Синим обозначены полиэдры MO_6 , оранжевым - тетраэдры PO_4 , серым - ионы Li^+ , бирюзовым - ионы Na^+ . б) Циклическая вольтамперограмма $\text{LiNaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ в диапазоне 2.3÷5.5В.

Катодный материал исследован методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов 2.3÷5.5В отн. Li/Li^+ (рис 1б). Материал продемонстрировал стабильную электрохимическую активность по Li^+ . На вольтамперограмме (рис. 1б) можно различить два квази-обратимых пика, соответствующих переходам $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ в районе 3.4 В и $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ выше 5В. Удельная разрядная ёмкость составила 71 мАч/г, 54% теор.

Работа выполнен в рамках проекта РФФИ 13-03-00495а.

[1] B. L. Ellis, W. R. Michael Makahnouk, W. N. Rowan-Weetaluktuk, D. H. Ryan, L. F. Nazar. *Chem. Mater.* 22 (2010) 1059–1070

[2] N. R. Khasanova, A. N. Gavrilov, E. V. Antipov, K. G. Bramnik, H. Hübner. *J. Power Sources* 196 (2011) 355–360

[3] Nellie R. Khasanova, Oleg A. Drozhzhin, Darya A. Storozhilova, Claude Delmas, and Evgeny V. Antipov. *Chem. Mater.* 24 (2012) 4271–4273

[4] D. Wang, Z. Wang, X. Huang, L. Chen. *J. Power Sources* 146 (2005) 580–583.

[5] H.-K. Song, K. T. Lee, M. G. Kim, L. F. Nazar, J. Cho. *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3818–3834

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АНОДНОМ ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Куратова Н.С., Росляков И.В., Напольский К.С.

*Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: natashawithyou@gmail.com*

Структура пленок анодного оксида алюминия (АОА) может быть представлена в виде набора однородных цилиндрических каналов, ориентированных перпендикулярно поверхности подложки. При этом в плоскости пленки каналы образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Такая структура позволяет использовать пленки АОА в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, матриц для получения наноразмерных магнитных и сверхпроводящих материалов различного состава, а также в качестве носителей для катализаторов. Большинство из данных применений предъявляют высокие требования к химической инертности и термической стабильности пористых мембран. Согласно литературным данным это может быть достигнуто путем кристаллизации АОА при отжиге. Однако, отжиг при высоких температурах (выше 700 °С) приводит к механической деформации (изгибу, скручиванию и растрескиванию) первоначально плоских образцов, что неприемлемо для их практического применения.

Целью данной работы является исследование структурных и фазовых превращений в АОА при высоких температурах и поиск условий кристаллизационного отжига не приводящего к деформации пористых мембран.

Пористые оксидные пленки были получены путем анодирования высокочистой (99,99 %) алюминиевой фольги толщиной 100 мкм при постоянном напряжении 40 и 120 В в 0,3 М Н₂С₂О₄ при температуре 0–2 °С. В случае мягких условий эксперимента (при напряжении 40 В) были использованы одно- и двухстадийные методики анодирования. Следует отметить, что пленки, полученные в ходе двухстадийного анодирования, обладают однородной по толщине пористой структурой с упорядоченным расположением каналов, образующих двумерную гексагональную сетку в плоскости образца.

Согласно данным ИК-спектроскопии, исходные пленки АОА содержат анионы щавелевой кислоты, внедряющиеся в стенки пор в процессе анодирования. Об этом свидетельствует дуплет пиков при 1470 и 1550 см⁻¹, соответствующий симметричным и ассиметричным колебаниям оксалат-анионов. После отжига при 700 °С на ИК-спектрах появляется пик при

2270 см⁻¹. Эта полоса соответствует поглощению карбонатных групп, которые образуются в результате термического разложения оксалат-анионов. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) АОА после отжига при 700 °С остается аморфным, как и исходные пленки до отжига. Напротив, отжиг при 800 °С в течение 12 часов приводит к кристаллизации аморфного материала в смесь η - и θ - фаз Al₂O₃ и полному удалению из структуры примесей электролита. При этом по данным растровой электронной микроскопии видимых изменений в морфологии пористой структуры после отжига не наблюдается: поры сохраняют свою форму, размер и упаковку в плоскости.

Детальное исследование переходных процессов на стадии кристаллизации АОА проводили путем остановки изотермического отжига при температуре 780 °С на различных стадиях потери примесей. Полученные образцы проанализированы с помощью РФА и ИК-спектроскопии. Полученные данные свидетельствуют, что кристаллизация АОА из аморфного состояния является первичным процессом, вызывающим удаление сорбированных примесей в процессе перестройки структуры. Метод капиллярной конденсации азота показал, что кристаллизация и удаление примесей из структуры АОА сопровождается увеличением удельной площади поверхности материала до 61,1 м²/г. Данный факт можно связать с образованием мезопор в структуре кристаллического Al₂O₃ и увеличением шероховатости стенок каналов оксидной пленки.

Следует отметить, что пленки АОА, полученные при напряжении 120 В и в ходе одностадийного анодирования при 40 В при отжиге сворачиваются, гнутся и трескаются. Однако отжиг под действием механической нагрузки ~ 0,1 Н/см² является эффективным методом борьбы с данными негативными явлениями. К сожалению, этот метод эффективен только для пленок толщиной 30-50 микрон. Параметры термической обработки для более тонких и толстых образцов требуют дальнейшей оптимизации.

С другой стороны пленки АОА, полученные двухстадийным анодированием при 40 В остаются плоскими даже после отжига при 800 °С. Это, по-видимому, связано с их однородной по всей толщине структурой. Толщину неоднородного слоя в случае жесткого анодирования (при напряжении 120 В) можно уменьшить путем увеличения скорости развертки напряжения на первой стадии синтеза, что приводит к уменьшению толщины пленки, полученной в нестационарных условиях. Экспериментально показано уменьшение изгиба мембран при высоких скоростях подъема напряжения (> 3,3 В/с).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРАТИРОВАННЫХ ПИРОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ И КЕРАМИКИ НА ИХ ОСНОВЕ

Курбатова С.А.^{*}, Сафронова Т.В.^{**}, Путляев В.И.^{**}

** Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail kurbatova.snezhana@yandex.ru*

*** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Современная регенеративная медицина требует создания резорбируемых биологически активных материалов для костных имплантатов. Резорбироваться с достаточной скоростью могут фосфаты кальция с соотношением $Ca/P \leq 1,5$. Растворяясь в организме, они становятся источником ионов кальция и фосфат-ионов и со временем замещаются естественной костной тканью. Так, пирофосфат кальция является биологически активным, нетоксичным, хорошо резорбируемым и перспективен для исследований [1]. Помимо кальция кость содержит другие ионы, среди которых магний способствует остеогенезу, является важным фактором метаболизма костей, формирования костной матрицы и ее минерализации [2].

Целью работы было получение керамических резорбируемых материалов на основе синтетических порошков гидратированных пирофосфатов кальция и магния из нитратов кальция и магния и раствора, содержащего пирофосфат-ион.

Раствор, содержащий пирофосфат-ионы, получали ионным обменом из пирофосфата кальция и пирофосфата магния. Далее в полученный раствор добавляли порошки нитратов кальция и магния в рассчитанных количествах так, чтобы содержание магния было равно 0, 25, 50 и 100 мольных %. Далее проводили нейтрализацию данных растворов водным раствором аммиака до $pH=7$. Это приводило к образованию аморфных осадков.

По данным РФА установлено, что полученные в результате ионного обмена порошки гидратированных пирофосфатов представляют собой аморфные вещества, основной диффузионный максимум которых на рентгенограмме лежит в интервале углов дифракции 2θ 25-35°. На основании микрофотографий было установлено, что гидратированный пирофосфат кальция выпадает в виде сферических частиц, а гидратированный пирофосфат магния в виде пластинчатых. Это обуславливает и способность

полученных порошков к формованию: с увеличением содержания магния улучшается способность к формованию, а плотность прессовки на основе пирофосфата магния значительно больше прессовки пирофосфата кальция. Однако большие концентрации магния приводят к растрескиванию. По данным термогравиметрии потеря массы для всех порошков лежит в интервале от 20 до 35%, причем увеличивается с повышением содержания магния. Основная потеря массы обусловлена удалением воды и разложением нитрата аммония.

На основе полученных порошков формовали объемные образцы и обжигали методом изотермических выдержек в течение двух часов в температурном интервале 700-1000°C с целью получения образцов керамики.

По данным РФА установлен фазовый состав образцов керамики. Он представлен пирофосфатом кальция для образца, не содержащего магния; пирофосфатом кальция и смешанным пирофосфатом кальция/магния для образцов, содержащих 25 и 50% Mg; пирофосфатом магния и полифосфатом магния для образца, не содержащего Ca.

Усадка наблюдается для образца 1 (0% Mg) и составляет примерно 20%, а также для образца 2 (25% Mg) – примерно 10%. Для образца 3 (50% Mg, а также для 25% Mg до 800°C) наблюдается обратный эффект – расширение образца (вспучивание), связанное, вероятно, с кипением метафосфорной кислоты, образующейся в результате реакции:



Полученные образцы керамики являются биологически совместимыми, резорбируемыми и пригодны для медицинских применений.

[1] Bohner M., Lemaître J. *Biomaterials* 30(2009) 2175–2179.

[2]. Баринов С.М., Комлев В.С. *Биокерамика на основе фосфатов кальция*// Наука, 2005

АНИЗОТРОПНЫЕ МАГНИТОТВЁРДЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Кушнир А.Е.

*Факультет наук о материалах Московского государственного
университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
kushnir.a.e@gmail.com*

В отличие от классических магнитных жидкостей, содержащих суперпарамагнитные наночастицы размером в единицы нанометров, относительно слабо взаимодействующие с магнитным полем, частицы гексаферрита имеют диаметр до 100 нм и несут гораздо больший магнитный момент. В связи с вышесказанным представляется весьма важным разработать методы получения коллоидных растворов подобных магнитотвёрдых наночастиц различной концентрации в различных жидкостях с определенными функциональными параметрами и достаточно стабильными в условиях их возможного применения. В качестве дисперсионной среды предполагается использовать как воду, так и органические растворители (например, этанол, толуол) с целью увеличить рабочий диапазон температур таких растворов и расширить возможности получения стабильных коллоидных растворов с высокой концентрацией магнитной фазы.

В работе планируется более глубокое исследование уже известных методов синтеза, а также отработка новых методик. Перспективным является варьирование состава стекла и прекурсоров, дополнительное легирование, а также исследование влияния различных температурных программ на анизотропию, диаметр и магнитные свойства получаемых частиц. Важнейшей задачей на пути практического применения получаемых материалов является разработка методов получения концентрированных коллоидных растворов на основе получаемых частиц.

Целью данной работы является разработка методики направленного получения монодисперсных анизотропных (геометрическая анизотропия более 8) магнитотвёрдых (коэрцитивная сила более 2 кЭ, намагниченность насыщения более 60 э.м.е./г) наночастиц гексаферрита стронция, а также получить концентрированные (10^{-2} – 1 массовых %) коллоидные растворов на их основе, проявляющие эффект линейного дихроизма.

Одним из механизмов влияния на динамику кристаллизации наночастиц гексаферрита стронция и их магнитные свойства являются добавления в состав стекла различных элементов. Как показали исследования методом дифференциального термического анализа,

добавление хрома, натрия и пары лантан/кобальт в стекло существенно и в разной степени влияет на положение пиков кристаллизации (рис. 1).

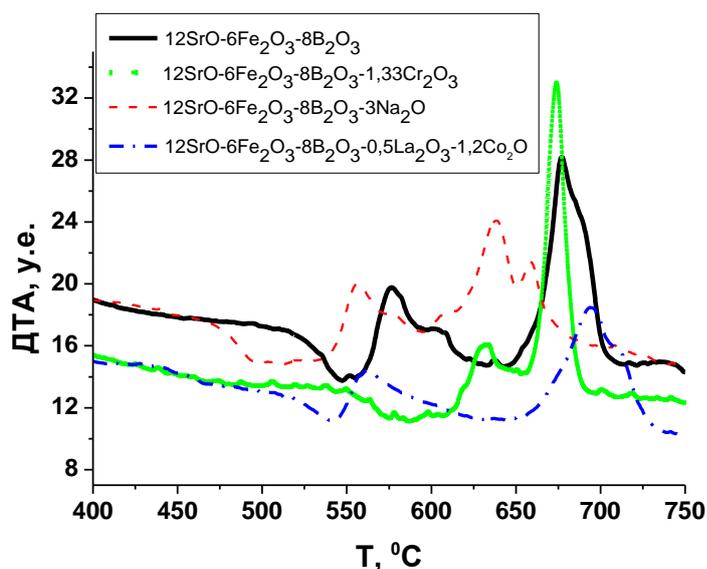


Рис. 1. Данные ДТА стёкол с добавлением хрома, натрия, лантана и кобальта, а также для «чистого» образца.

Более того, исследования магнитных свойств показали, что образцы, содержащие хром обладают меньшей намагниченностью насыщения и большей коэрцитивной силой, что позволяет варьировать магнитные свойства частиц (рис. 2).

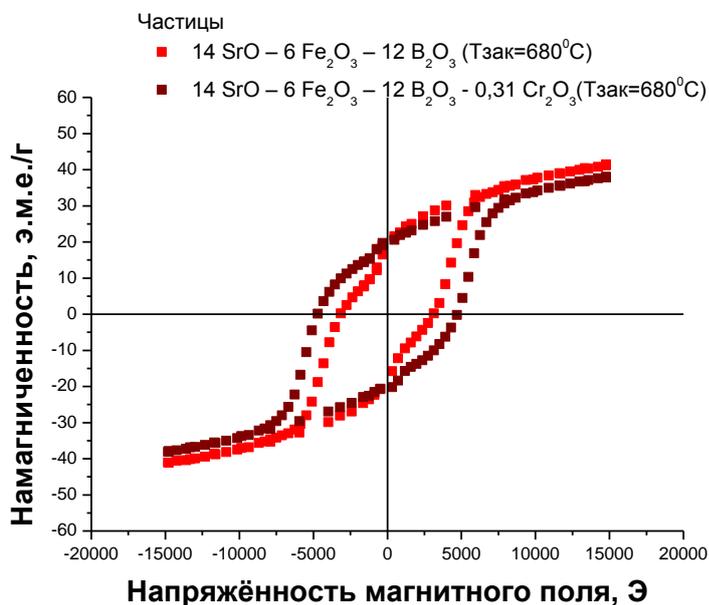


Рис. 2. Данные магнитных измерений наночастиц гексаферрита стронция, полученных из «чистого» стекла и с добавлением хрома.

Кроме того, на данный момент разработана и исследована методика переноса анизотропных наночастиц гексаферрита стронция из водной среда в органическую. Была достигнута эффективность переноса в 88% с деградацией магнитооптических свойств коллоидного раствора в 3,2%.

ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКА CuCrO_2 , ОТНОСЯЩЕГОСЯ К СТРУКТУРНОМУ ТИПУ ДЕЛАФОССИТА, МЕТОДОМ ЗОНДОВОЙ МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСОКИИ НА ЯДРАХ ^{57}Fe

Лёкина Ю.О., Соболев А.В., Пресняков И.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
yuliyalyokina@gmail.com*

Хромит меди, относящийся к кристаллическому типу делафоссита – яркий пример так называемых мультиферроиков – веществ, обладающих уникальными свойствами: одновременно и магнитным, и электрическим упорядочением. В настоящее время интерес к таким веществам резко возрос, что связано с возможностью их использования в технике.

В случае магнитных фазовых переходов из состояний с неколлинеарными магнитными структурами интересно разобраться в особенностях таких структур и в механизмах, отвечающих за такое поведение этих магнитоупорядоченных соединений. Мессбауэровская спектроскопия – один из немногих методов, позволяющих, при правильном методическом подходе, зафиксировать не только фазовые переходы в области низких температур с высокой точностью, но и «чувствовать» тонкие эффекты, происходящие в твердом теле. Кроме того, мессбауэровская спектроскопия позволяет оценивать такие важные физико-химические характеристики материалов, как температура Дебая (Q_D), константа магнитокристаллической анизотропии (K_u), эффективная критическая экспонента (b).

В настоящей работе методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe проведено исследование локального окружения и сверхтонких взаимодействий в хромите CuCrO_2 в температурной области его магнитного фазового перехода. Мессбауэровские спектры анализировались с помощью методов восстановления распределения параметров спектра, а также методами модельной расшифровки.

В результате проведенных исследований показано, что зондовые атомы Fe стабилизируются в трехвалентном состоянии в структуре хромита меди, а сверхтонкие параметры мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe отражают особенности его локальной структуры. Показано, что магнитные свойства CuCrO_2 резко меняются в результате магнитного фазового перехода при $T_N = 24 \pm 1$ К. На основании температурной зависимости химического сдвига определена эффективная температура Дебая $\text{CuCr}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$, равная 460 ± 10 К. Получены значения критического параметра $b = 0.37 \pm 0.05$, указывающие на значительный вклад межслоевых обменных взаимодействий в магнитные свойства вещества, и была оценена константа магнитокристаллической анизотропии $K_u = 2.58 \times 10^5$ эрг/см³.

МАССИВЫ НАНОНИТЕЙ РОДИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТ-АНИОНОВ

Леонтьев А.П., Брылев О.А., Напольский К.С.

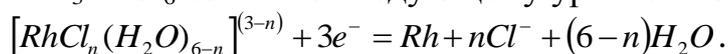
Факультет наук о материалах, e-mail: leontyevalecsey@mail.ru

Присутствие нитратов в питьевой воде или продуктах питания представляет потенциальную угрозу для здоровья людей. Предлагалось множество способов удаления нитрат-анионов, такие как ионный обмен, биологическая денитрификация, обратный осмос и электродиализ, однако электрокаталитическое восстановление оказывается наиболее эффективным и экологичным методом. Среди металлов платиновой группы родий является наиболее активным катализатором восстановления азотсодержащих соединений и может быть эффективно использован в широком диапазоне рН [1,2]. С целью удешевления катализатора и увеличения его эффективности предлагаются структуры с высокой удельной площадью поверхности и шероховатостью. Одной из перспективных геометрий наноструктур в области электрокатализа являются упорядоченные массивы нанонитей [3].

Целью настоящей работы стала разработка управляемого метода получения высокоэффективных катализаторов на основе упорядоченных массивов нанонитей родия для разложения азотсодержащих соединений и их систематическое изучение.

Нанонити родия были получены методом темплатного электроосаждения. В качестве матрицы использовали пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) с высокоупорядоченной структурой, синтезированные путем двухстадийного анодирования в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при постоянном напряжении 40 В. Для отдельно взятого образца диаметр пор составил 46 ± 2 нм на нижней поверхности плёнки и 65 ± 3 нм на верхней. Их разница обусловлена процедурой травления барьерного слоя, плохо поддающейся контролю и вызывающей различия как в характеристиках разных поверхностей одного образца, так и соответствующих параметров различных образцов (для разных образцов диаметр пор может отличаться не более чем на 10 %). Расстояние между порами для всех образцов составляло 104 ± 7 нм.

Металл электрохимически осаждали при постоянном потенциале -0,3 В отн. насыщенного Ag/AgCl электрода сравнения в матрицу АОА из раствора 0,5 М NaCl + 0,01 М Na₃RhCl₆ согласно следующему уравнению реакции:



В процессе экспериментов варьировали заряд осаждения. Были получены нанонити родия длиной от 1,5 до 11 мкм и диаметром 55 ± 5 нм с большой удельной поверхностью (до 28,1 м²/г) и шероховатостью (более

1000). Для повышения химической инертности катализатора был проведен отжиг матриц АОА при 800 °С в течение 6 часов.

Для исследования каталитической активности полученных наноструктур Rh были измерены стационарные поляризационные кривые в реакции электровосстановления нитрат-анионов в растворах 0,5 М H₂SO₄ + x М NaNO₃ (x = 0; 0,001; 0,005; 0,05; 0,1).

Электроактивная площадь поверхности родиевых нанонитей, измеренная методом адсорбции монослоя кислорода [4], увеличивалась с ростом заряда осаждения. Следовательно, матрица АОА не блокирует боковую поверхность нитей в процессах, происходящих в приэлектродной области. Однако с увеличением длины нитей абсолютная величина тока восстановления нитратов оставалась постоянной. Такое поведение может быть связано с ограниченным массопереносом в зазоре между матрицей АОА и нанонитями Rh. В процессе катализа участвуют только верхние торцы нанонитей, площадь которых не изменяется с зарядом осаждения. При больших перенапряжениях наблюдалась линейная зависимость тока восстановления от концентрации, что свидетельствует о достижении предельного диффузионного тока. При малых напряжениях зависимость нелинейна, что свидетельствует о кинетическом или смешанном контроле процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-13-00809).

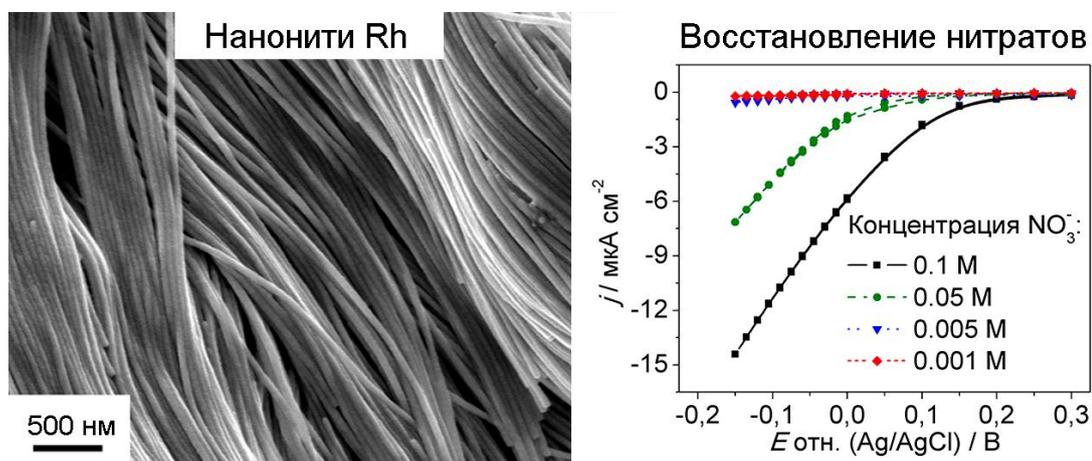


Рис. 1. Микрофотография нанонитей родия и стационарные поляризационные кривые, измеренные в 0,5 М растворе H₂SO₄ с различным содержанием нитрат-анионов.

- [1] G.E. Dima, A.C.A. de Vooy, M.T.M. Koper. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554 (2003) 15-23.
- [2] J. Yang, P. Sebastian, M. Duca, T. Hoogenboom, M.T.M. Koper. *Chemical Communications* 50 (2014) 2148-2151.
- [3] K.S. Napolskii, P.J. Barczuk, S.Yu. Vassiliev, A.G. Veresov, G.A. Tsirlina, P.J. Kulesza. *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7910-7919.
- [4] G. Jerkiewicz, J.J. Borodzinski. *Langmuir* 9 (1993) 2202-2209.

МЕМБРАНЫ ТВЕРДОГО ЛИТИЙ-ПРОВОДЯЩЕГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

Луковкина А.Р., Визгалов В.А.

*Факультет Наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail luk-94@mail.ru*

В настоящее время большой интерес вызывают новые химические источники тока, способные превзойти в несколько раз текущие показатели по удельной энергии и мощности современных литий-ионных аккумуляторов. Одной из таких электрохимических систем является литий-воздушный аккумулятор, основанный на реакции электрохимического окисления металлического лития кислородом воздуха. Для создания такого аккумулятора необходимо решить несколько материаловедческих и инженерных задач, одной из которых является проблема защиты металлического литиевого анода от доступа к нему компонентов воздуха. Наиболее перспективным вариантом решения этой проблемы является создание тонкой газоплотной мембраны твердого литий-проводящего электролита, способной изолировать анодную часть аккумулятора от катодной [1]. Твёрдый электролит, являющийся основой такой мембраны, должен удовлетворять ряду требований: обладать высокой ионной проводимостью при комнатной температуре, химической стабильностью к компонентам воздуха и металлическому литию и электрохимической стабильностью, а сама мембрана должна быть достаточно тонкой ($\approx 50\div 150$ мкм [1]), так как мембрана вносит значительный вклад в массу аккумулятора, поэтому это является необходимым условием для достижения высокой удельной энергии. Самым перспективным твёрдым электролитом, удовлетворяющим предъявляемым требованиям, является $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, ионная проводимость которого при комнатной температуре $>10^{-4}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [2].

Целью данной работы является изготовление тонкой газоплотной литий-проводящей мембраны на основе $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON в качестве твёрдого электролита литий-воздушного аккумулятора. Для получения частиц LAGP применялся метод кристаллизации стекла с использованием в качестве зародышеобразователя Y_2O_3 , так как этот метод позволяет осуществлять контролируемый рост частиц, а также остатки стеклообразной фазы улучшают спекание частиц при изготовлении мембраны. В ходе работы этим методом были получены образцы состава $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, с различным временем кристаллизации. Изготовление мембран твёрдого

электролита осуществлялось при помощи технологии *tape-casting*, для оптимизации которой в ходе работы было подобрано соотношение частиц LAGP, связующего (ПВБ), пластификатора (ПЭГ) и растворителя (этанол), а также на основе данных ДТА определены необходимые условия термообработки. Ионная проводимость полученных мембран была исследована методом спектроскопии импеданса. Было установлено, что зависимость ионной проводимости от времени кристаллизации имеет максимум при времени кристаллизации 2 часа, а по данным РЭМ (рис. 1) такая мембрана состоит преимущественно из кристаллической фазы LAGP, частицы которой имеют средний размер $0,54 \pm 0,16$ мкм.

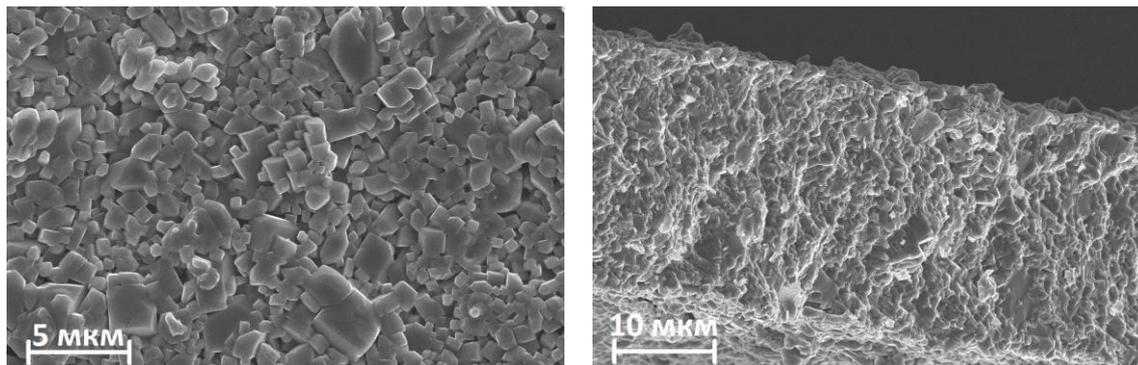


Рис. 1. Микроструктура мембраны: поверхность слева и поперечное сечение справа.

Наибольшее значение удельной ионной проводимости составило $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

Литература

- [1] Jake Christensen et al. *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2) (2012) R1-R30.
- [2] J. Fu . *Solid State Ionics* 104 №3 (1997) 191–194.

ЭФФЕКТ ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПРИ КРИОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ NdCaCoO_4

Малышев С.А.*, Шляхтин О.А.* , Миронов А.В.* , Гаршев А.В.**

* *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail malyshev.sergey.a@gmail.com*

** *Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Сложные оксиды с контролируемой микроструктурой широко используются в катализе. Соединение NdCaCoO_4 , обладающее тетрагональной структурой K_2NiF_4 , благодаря его высокой селективности в реакции парциального окисления метана, является перспективным каталитическим материалом [1]. Стандартные методы получения таких оксидов включают в себя высокотемпературные процессы, которые приводят к продукту с низкой степенью дисперсности, в то время как для применения в катализе материал должен обладать большой удельной поверхностью. Известно, что применение методов химической гомогенизации позволяет достичь высокой гомогенности распределения компонентов в прекурсор, что позволяет снизить температуру синтеза и получать материал в виде высокодисперсного порошка. Общая проблемой, связанной с использованием химических методов синтеза является образование и стабилизация нежелательных твердофазных интермедиатов. Таким образом, целью данного исследования является разработка более эффективного химического метода синтеза высокодисперсного материала на основе NdCaCoO_4 .

В данной работе NdCaCoO_4 был получен с помощью криогель-синтеза и твердофазного метода. В первом случае для получения прекурсора использовалось совместное осаждение катионов Nd^{3+} , Ca^{2+} и Co^{2+} эквимольными смесями $\text{KOH} + \text{K}_2\text{CO}_3$ (CgK) и $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ (CgNa). После промывания осадок замораживали в жидком азоте и подвергали сублимационной сушке. В качестве метода сравнения использовался твердофазный метод, основанный на прямой реакции между $\text{Nd}(\text{OH})_3$, CaCO_3 и Co_3O_4 (SSt).

При использовании метода CgK однофазные образцы NdCaCoO_4 были получены термолизом прекурсора при 1000°C в течение 2 часов. Однако, в методе CgNa температура фазообразования оказалась существенно ниже и составила 800°C при аналогичном времени синтеза. В случае применения

твердофазного синтеза образцы NdCaCoO_4 были получены отжигом шихты при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

Для объяснения различия температур синтеза в методах CgK и CgNa были проведены исследования процессов фазообразования с помощью *in situ* рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии EDX. Анализ данных высокотемпературной рентгеновской дифракции показал, что образование $(\text{Nd,Ca})\text{CoO}_3$ является необходимым этапом химической эволюции как криогель-прекурсоров (CgK и CgNa), так и твердофазной смеси в методе SSt. В последнем случае реакция между кристаллическими компонентами начинается около $800\text{ }^\circ\text{C}$. В криогель-методах реакционные смеси остаются рентгеноаморфными вплоть до $500\text{ }^\circ\text{C}$. Однако, в случае CgK значительная степень превращения $(\text{Nd,Ca})\text{CoO}_3$ в NdCaCoO_4 наблюдается только при $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, тогда как в CgNa реакция завершается при $800\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, можно сделать вывод о различной химической активности твердофазного интермедиата в данных криогель-методах.

Исследование образцов NdCaCoO_4 , полученных криогель-синтезом, с помощью спектроскопии EDX показало значительное содержание Na в случае CgNa, тогда как в CgK примеси не обнаружены. Картирование EDX образцов CgNa, полученных термолизом прекурсора при различных температурах, показало однородное распределение Na в исходной смеси и его перераспределение в процессе термообработки. Это перераспределение согласуется с данными, полученными из уточнения методом Ритвельда дифракционных данных для CgNa. Согласно уточнению, помимо основной фазы NdCaCoO_4 и остаточного количества интермедиата $\text{Nd}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{CoO}_3$, образец содержит около 5 масс. % примесной фазы $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$. Таким образом, был сделан вывод о том, что эффект активации твердофазного превращения в методе CgNa обусловлен наличием побочного химического процесса образования $\text{Na}_{0.72}\text{CoO}_2$ в условиях синтеза.

[1] A.G. Dedov, A.S. Loktev, G.N. Mazo, et al. *Doklady Phys.Chem.*, 441(2) (2011) 233.

ИССЛЕДОВАНИЕ АМПЛИТУДНО-ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕНСОРОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Мельникова П.А.^{*}, Клименко А.А.^{*}, Бойцова О.В.^{**}

^{}Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия, e-mail melnikova.p.a@gmail.com*

*^{**}ИОНХ имени Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

Микромеханические сенсоры-кантилеверы обладают исключительным потенциалом для детектирования сигнала физических, химических и биологических систем. Механизм обнаружения объектов основан на изменении поверхностного натяжения и изгиба балки кантилевера при адсорбции на него молекул вещества. Измеряемым служит разностный сигнал между отклонениями модифицированного и базового кантилевера. В настоящее время активно развиваются микрокантилеверы из анодного оксида алюминия. Уникальные механические свойства этого материала с упорядоченной системой пор и возможность изменять модуль Юнга через контролируемые параметры пористой структуры (диаметр пор, расстояние между порами) позволяют детектировать некоторые вещества в вакууме с точностью порядка $pp\tau$, а в жидкостях и газах – ppb .

Синтез кантилеверов проводился последовательно в два этапа: получение пленок оксида алюминия, затем модифицирование поверхности для создания рельефа. Синтез анодного оксида алюминия осуществлялся с помощью электрохимического окисления предварительно подготовленной подложки алюминия в растворе 0.3М щавелевой кислоты при напряжении 120В. Для формирования массива кантилеверов, содержащих 4 отдельных балки, из полученной пористой пленки оксида алюминия использовался многостадийный метод химической фотолитографии. Протекание каждой стадии контролировалось методами оптической и сканирующей электронной микроскопий.

В результате работы были синтезированы массивы кантилеверов с толщиной пористого слоя 10 и 20 мкм. С помощью АСМ NTEGRA Aura были получены амплитудно – частотные характеристики собственных колебаний кантилеверов. В диапазоне от 0 до 550 кГц идентифицированы 2,3,4,5,6 и 7^{ая} моды нормальных колебаний кантилевера. Подтверждено, что примесные (торсионные) колебания не вносят вклад в АЧХ кантилевера в диапазоне 0-200 кГц. С помощью амплитудно-частотных характеристик проведена оценка предела обнаружения полученных микрокантилеверов, порядок которого составил 10^{-12} г. Так же было изучено влияние пористости анодного оксида алюминия на амплитудно - частотные характеристики микрокантилеверов.

Изучение адсорбции на поверхность кантилевера проводилось на примере межмолекулярной связки стрептавидин – биотин, имеющей сродство к антителам, при этом поверхности кантилевера модифицировались стрептавидином. Методом рамановской спектроскопии зафиксировано связывание белка с адсорбируемым антителом (взаимодействие биотин-стрептавидин). Массы адсорбированных молекул определены из спектров колебаний кантилеверов. Помимо межмолекулярной связки стрептавидин-авидин исследовалась и прямая адсорбция на микрокантилевер, предварительно покрытый тонким (около 5 нм) слоем золота. Сравнение амплитудно-частотных характеристик показало, что адсорбционные свойства золота имеют тот же порядок, что и селективный слой стрептавидина.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ ТРИФЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Меркулова А.В., Морозов И.В.

* *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail ann.merkulova@gmail.com*

Соли трифторметансульфоновой кислоты (трифлаты) представляют как фундаментальный, так и практический интерес. Они находят применение в катализе, например, реакций электрофильного ароматического замещения или катионной полимеризации. Трифторметансульфонаты щелочных металлов демонстрируют катионную проводимость, связанную с вращением трифлат-анионов, поэтому они перспективны для создания источников тока [1]. Трифлаты с протяженной структурой, в которых атомы металла связаны в бесконечные цепи, ленты, слои, интересны с точки зрения кристаллохимии и физики низких температур, поскольку в таких соединениях за счет обменного взаимодействия возможно спиновое упорядочение и реализация необычных основных состояний. Особенно перспективны комплексы на основе трифлатов Cu(II) ($S=1/2$) и Ni(II) ($S=1$), так как эффекты квантования в системах с низкими спиновыми числами проявляются наиболее сильно.

Гидраты трифлатов меди и никеля $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]$ (I) и $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (II) были выделены в виде тонких пластинок из водных растворов. Исходные растворы готовили взаимодействием основных карбонатов с разбавленной трифторметансульфоновой кислотой. Осторожным нагреванием I и II удалось выделить ранее неизвестные гидраты $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ (III) и $\text{Ni}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (IV). Дальнейшая дегидратация III и IV при более высокой температуре в вакууме приводит к образованию безводных трифлатов $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $M = \text{Cu}$ (V) и Ni (VI).

Однофазность полученных поликристаллических образцов была подтверждена методом рентгеновской дифракции. Ранее неизвестное кристаллическое строение I установлено монокристалльным РСА (рис. 1). Это

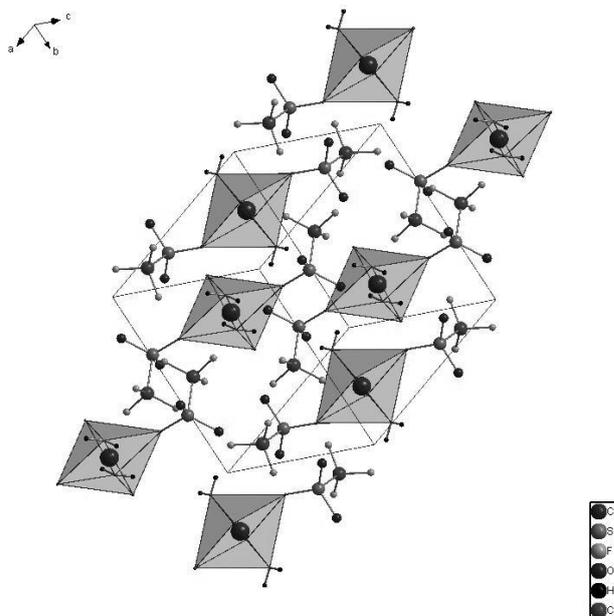
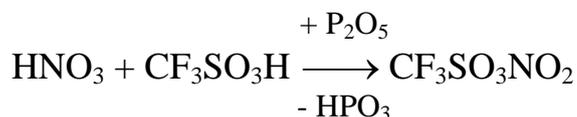


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$

вещество кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр. $P2(1)/c$, $a=8.932(2)$, $b=9.826(2)$, $c=7.485(2)$ Å, $\beta=105.88(3)^\circ$, $V=631.8(2)$ Å³, $R_{All} = 0.070$ ($R_I = 0.060$)). В отличие от безводного трифлата меди **V**, имеющего слоистую структуру, **I** имеет островное строение: кратчайшее расстояние между атомами меди 6.18 Å, тогда как в безводном трифлате оно составляет 4.82 Å, поскольку атомы меди связаны мостиковыми сульфатными группами. Атомы меди монодентатно координируют 4 молекулы воды (расстояния Cu-O 1.96 Å) и две трифлатные группы (2,40 Å), образуя искаженный октаэдрический полиэдр [CuO₆]. Между собой комплексные молекулы связаны системой водородных связей с образованием слоев.

С целью получения безводных трифлатов был также опробован метод, хорошо зарекомендовавший себя ранее для получения безводных трифторацетатов, и состоявший в выдерживании смеси HNO₃, CF₃SO₃H и нитрата металла в эксикаторе над P₂O₅. Однако, вместо трифлата металла в этой системе образуется малорастворимый осадок трифлата нитрония NO₂(CF₃SO₃) (**VII**):



Данный метод оказался очень удобным для получения **VII**, который находит применение в качестве окислителя, нитрующего и нитрозирующего агента. Проявляемые свойства **VII** определяются тем, что в его ионной кристаллической структуре непосредственно присутствуют линейные катионы нитрония NO₂⁺.

Магнитные свойства однофазных образцов трифлатов меди и никеля с протяженной структурой, полученных в данной работе, будут изучены с целью установления характера обменного взаимодействия.

[1] M.G. McLin, C.A. Angell. *Solid State Ion* 53-56 (1992) 1027

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ $(\text{Pr,Sr})_2(\text{Cu,Co})\text{O}_{4-\delta}$ СО СТРУКТУРОЙ K_2NiF_4

Морозов А.В.*, Истомин С.Я.** , Казаков С.М.**

* *Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова*

** *Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

Синтезированы и охарактеризованы два новых сложных оксида со слоистой структурой $\text{K}_2\text{NiF}_4 - \text{Pr}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3.95(2)}$ (пр.гр. $I4/mmm$, $a = 3.7745(3) \text{ \AA}$, $c = 12.4467(12) \text{ \AA}$, $V = 177.32(3) \text{ \AA}^3$) и $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{4.04(2)}$ (пр.гр. $I4/mmm$, $a = 3.7692(3) \text{ \AA}$, $c = 12.6093(14) \text{ \AA}$, $V = 179.14(4) \text{ \AA}^3$), содержащие кобальт в формальной степени окисления +3. Обе фазы были получены из соответствующих оксидов, нитратов и карбонатов цитратным методом синтеза с последующим отжигом при 1000°C в течение 48 часов. Кристаллические структуры обеих фаз были уточнены по данным порошковой дифракции с использованием метода Ритвельда.

Кислородное содержание определялось методом йодометрического титрования и отвечает следующим химическим формулам $\text{Pr}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3.95(2)}$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{4.04(2)}$. Исследование температурной зависимости кислородного содержания полученных фаз показало незначительное изменение (теряется около 0.025% массы на воздухе в температурном интервале $150-900^\circ\text{C}$). Это исключает возможность влияния "химического расширения" на высокотемпературные свойства $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0.5, 0.75$).

Коэффициент термического расширения (КТР) полученных образцов был определён методом дилатометрии. Необходимо отметить нелинейную зависимость относительного температурного расширения обоих керамических образцов. Средний КТР в температурном интервале $150-900^\circ\text{C}$ составляет 17.9 ppm K^{-1} для $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{4.04(2)}$ и 14.7 ppm K^{-1} для $\text{Pr}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3.95(2)}$. Термическое расширение изучено также при помощи высокотемпературной рентгенографии. Установлено наличие анизотропного расширения: для $\text{Pr}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3.95(2)}$ КТР вдоль оси a составляет 12.0 ppm K^{-1} , тогда как c - 43.3 ppm K^{-1} . В случае $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{4.04(2)}$ КТР вдоль a - 11.1 ppm K^{-1} , а c - 36.4 ppm K^{-1} . Вероятно, это связано с различными электронными эффектами, например, переходами между спиновыми состояниями Co^{3+} . Линейный КТР, вычисленный из температурной зависимости $V^{1/3}$, составляет 22.3 и 19.4 ppm K^{-1} для $\text{Pr}_{1.25}\text{Sr}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_{3.95(2)}$ и $\text{Pr}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{4.04(2)}$, соответственно.

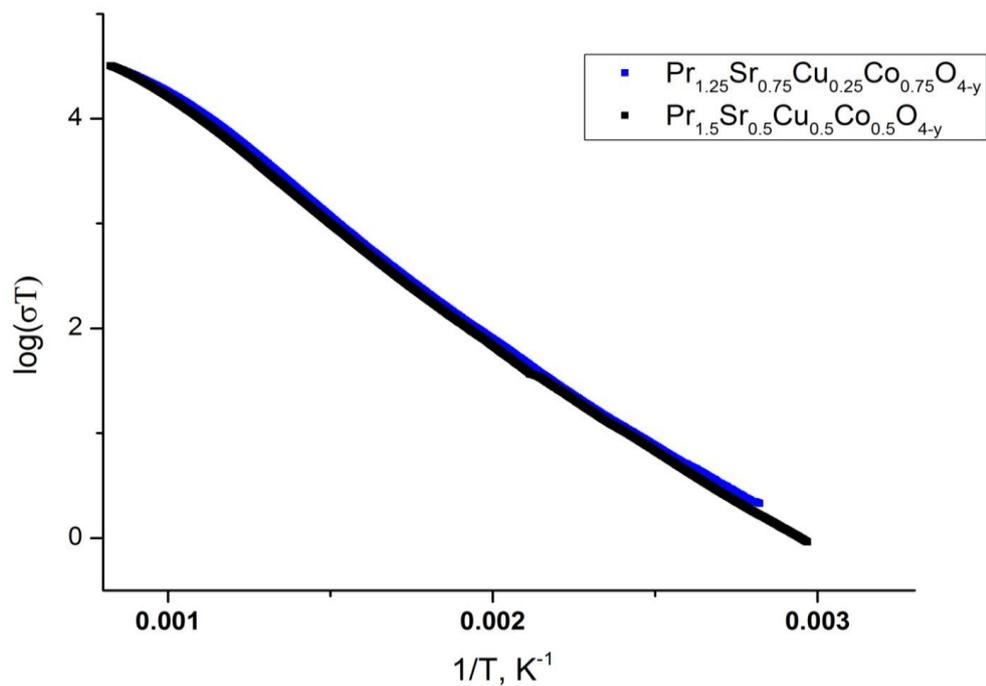


Рис. 1. Зависимость логарифма произведения проводимости и температуры от обратной температуры

Изучена температурная зависимость электропроводности. Установлено, что она практически не зависит от содержания кобальта и при 700°C и 900°C проводимость составляет 16 и 25 См/см, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-03-01083.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗАМЕЩЁННЫХ ТЕТРАЭДРИТОВ

Насонова Д.И.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
nasonova@inorg.chem.msu.ru*

Тетраэдрит $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (пр.гр. $I\bar{4}3m$) и его замещённые аналоги являются перспективными термоэлектрическими материалами, состоящими из недорогих, распространённых в природе, нетоксичных элементов. К настоящему времени синтезированы тетраэдриты с двумя типами замещений: атомов Cu на Fe, Zn, Ni, Co, Mn [1] и атомов Sb на Te [2]. В ряде случаев полученные соединения обладают улучшенными термоэлектрическими свойствами в сравнении с незамещённым тетраэдритом, главным образом, за счёт уменьшения решёточной теплопроводности ввиду увеличения фононного рассеяния, а также увеличения числа свободных орбиталей, способствующего прыжковой проводимости. Однако для полного выяснения причин различного влияния заместителей на термоэлектрические свойства, необходимо детальное изучение взаимосвязи между составом, структурой и свойствами замещённых тетраэдритов, что сделает возможным получение соединений с требуемыми характеристиками.

В нашей работе методом двухстадийного ампульного синтеза были получены соединения состава $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ($x = 0,5; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0$). Параметры ячейки линейно зависят от содержания железа, что согласуется с литературными данными. Все образцы были исследованы методом Мёссбауэровской спектроскопии. Согласно полученным данным, соединения с $x = 0,5 - 1,2$ содержат в своём составе два типа атомов Fe (Fe(1) и Fe(2) на рис. 1а), соответствующих степени окисления +3, однако характеризующихся разными величинами изомерного сдвига (0,32 и 0,17 мм/с) и квадрупольного расщепления (0,28 и 0,72 мм/с). Увеличение содержания железа до 1,5 атомов на формульную единицу привело к появлению двух дополнительных компонент в мёссбауэровском спектре (Fe(3) и Fe(4) на рис. 1б), соответствующих железу в степени окисления +2 либо в смешанновалентном состоянии ($\delta = 0,6$ и $0,56$ мм/с $\Delta = 2,62$ и $2,10$ мм/с соответственно). При достижении $x = 2,0$ интенсивность компонент, соответствующих Fe^{3+} , значительно уменьшилась, однако все четыре компонента сохранились в спектре (рис. 1в).

Соединение $\text{Cu}_{11,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ характеризуется на порядок более высоким коэффициентом термоэлектрической добротности ZT при $T = 300$ К, в сравнении с незамещённым тетраэдритом, что главным образом связано с увеличением электропроводности. Коэффициент термоэлектрической добротности для $\text{Cu}_{10}\text{Fe}_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ составил 0,42 при 673 К.

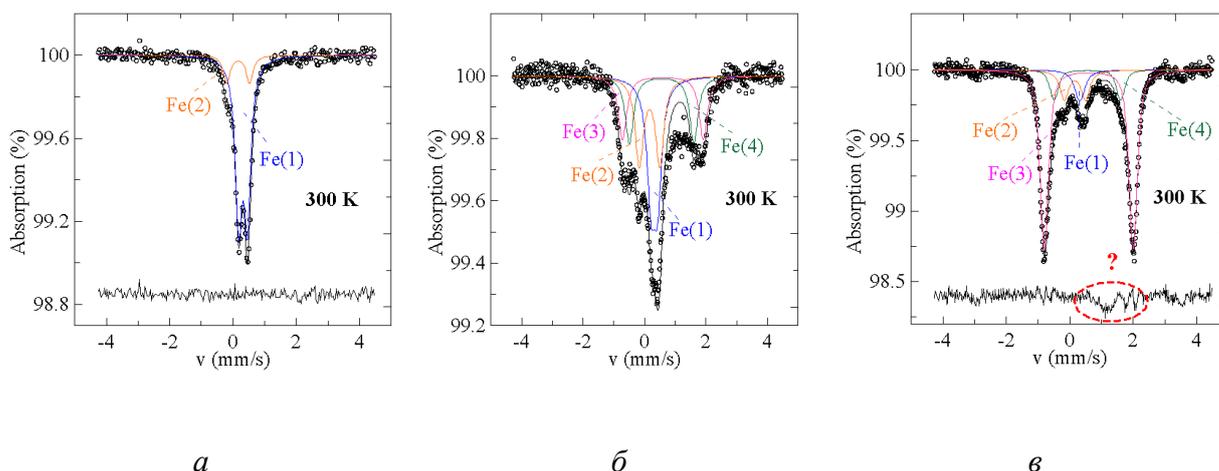


Рис. 1. Мёсбауэровские спектры для соединений $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$:
 $a - x = 1,0$; $b - x = 1,5$; $c - x = 2,0$.

Впервые показана возможность получения гетеровалентно замещённых тетраэдритов состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_{4-x}\text{Sn}_x\text{S}_{13}$ ($x = 0,5; 1,0$ и $1,5$), а также тетраэдритов с одновременным замещением по меди и сурьме $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_{4-y}\text{Sn}_y\text{S}_{13}$ ($x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$; $y = 0,5$ и $1,0$). Замещение сурьмы на олово приводит к увеличению параметра элементарной ячейки. По данным Мёсбауэровской спектроскопии олово в данных соединениях находится в форме Sn^{2+} .

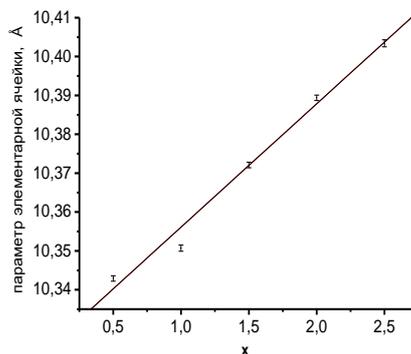


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки от содержания селена в образцах состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$.

Изовалентно замещённые тетраэдриты состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ ($x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$ и $2,5$) и тетраэдриты с одновременным замещением по меди на железо и серы на селен $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13-y}\text{Se}_y$ ($x = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$; $y = 1,0$) также были впервые получены в данной работе. Для соединений состава $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13-x}\text{Se}_x$ параметр элементарной ячейки практически линейно растёт с увеличением содержания селена (рис.2). Предел замещения составляет три атома селена на элементарную ячейку.

[1] Jaeseok Heo, Geneva Laurita, Sean Muir, M. A. Subramanian, and Douglas A. Keszler. *Chemistry of Materials* 26 (2014) 2047-2051

[2] Xu Lu, Donald Morelli, D.T. *Journal of Electronic Material* 43(6) (2013) 1983-1987

НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ОКСОГАЛОГЕНИДЫ СО СТРУКТУРОЙ Pb – Bi – Cu, ПРОИЗВОДНОЙ ОТ ДЕФЕКТНОГО LaOAgS

Озеров Н.А.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
e-mail: kolya-ozеров@mail.ru*

Многокомпонентные оксиды, оксогалогениды и оксохалькогениды висмута представляют собой многочисленное семейство, в котором богатая и нетривиальная структурная химия сочетается с широким диапазоном необычных и важных в прикладном отношении свойств: сегнетоэлектричеством, ионной проводимостью, фотокаталитической активностью, термоэлектричеством и т.д. Большинство этих соединений кристаллизуется в слоистых тетрагональных или псевдотетрагональных структурах, содержащих двумерно-бесконечные слои, построенные по мотиву флюорита, перовскита, галита, хлорида цезия, антифлюорита и т.д. [1]. Потребность в новых материалах и свойствах ставит, кроме прочих, и задачу поиска новых структурных фрагментов, которые (сами по себе или, чаще, в сочетании с другими слоями) могли бы привести к новым структурам и свойствам.

Сравнительно недавно была описана небольшая серия твердых растворов $Pb_xBi_{2-x}Cu_xO_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) с дефектной структурой, производной от оксохалькогенида $BiOCuSe$ [2]. Цель настоящей работы состояла в более подробном исследовании оксохлоридного твердого раствора, уточнении границ его области гомогенности и поиску других слоистых соединений в системе $PbO - BiOCl - CuCl$. Исследования проводили при несколько более высокой, по сравнению с использованной в [2], температуре $650^\circ C$ для преодоления кинетических затруднений. Синтез проводили стандартным ампульным методом в вакуумированных кварцевых ампулах, в качестве исходных веществ использовали $PbBiO_2Cl$, $BiOCl$, и $CuCl$. Типичное время отжига составляло 144 часа с 1 – 2 промежуточными перетирами.

Данные наших исследований показали, что при $650^\circ C$ область гомогенности оксохлорида со структурой $BiOCuSe$ существенно отклоняется от линии $Pb_xBi_{2-x}Cu_xO_2Cl_2$ (однофазные препараты получают при введении 10-15% избытка $CuCl$ по сравнению с простейшей формулой. Это характерно и для его оксобромидного аналога. Кроме этого, в системе $PbO - BiOCl - CuCl$ получен твердый раствор на основе известного соединения $PbBi_3O_4Cl_3$, для которого также наблюдается отклонение состава от идеальной формулы $Pb_{1+x}Bi_{3-x}Cu_xO_4Cl_3$ в сторону избытка $CuCl$ и недостатка $BiOCl$. Кроме этого, в системе обнаружено еще одно новое соединение переменного состава,

близкого к $\text{Pb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Cu}_{1+x}\text{O}_2\text{Cl}_3$, рентгенограмма которого близка к рентгенограмме $\text{Cd}_{1.25}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}_3$, что указывает на возможную близость их кристаллических структур. Данные предварительных экспериментов показывают, что для вновь найденных оксохлоридов могут быть получены и оксобромидные аналоги.

Литература

1. D.O. Charkin, V.S. Akinfiyev, A.I. Nikiforov, A.M. Alexeeva, S.M. Kazakov. *Book of Abstracts of the XVIIIth International Conference on Crystal Chemistry, X-Ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals, October 13 – 15, 2014. Ekaterinburg, Russia. P. 201-211.*
2. D.O. Charkin, D.N. Moskvina, P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, P. Lightfoot. *J. Alloys Compd. 413 (2006) 40-45.*

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА *IN SITU*

Окатыенко В.Д.* , Колесник И.В.* , Напольский К.С.**

* Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: vok1995@gmail.com

** Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

Высокодисперсные частицы палладия и платины, нанесенные на оксид алюминия, в настоящее время являются одной из наиболее эффективных систем полного каталитического окисления углеводородов. При этом палладий находится преимущественно в виде оксида палладия (II), а платина – в виде металла.

Со временем данные катализаторы теряют активность. Это связывают с присутствием остаточных хлорсодержащих соединений, поскольку при нанесении каталитических частиц на носитель часто используют хлориды и хлоридные комплексы. Согласно данным локального рентгеноспектрального и термического анализа, в ходе изготовления катализатора хлорид палладия может оставаться в системе после нанесения каталитических частиц, а сам процесс его преобразования в оксид многоступенчатый. Тем не менее, механизм процессов, протекающих на катализаторе в ходе его работы, тщательно не изучен. Таким образом, целью данной работы установление того, какие процессы протекают на катализаторе в ходе его изготовления и работы. Для этого мы использовали КР-спектроскопию в режиме *in situ* . Этот метод высокочувствителен к присутствию соединений, которые могут образовываться в процессе работы катализатора, в том числе, к PdO, α - и β -PdCl₂.

Для исследования катализаторов *in situ* нами была сконструирована специальная ячейка, позволяющая измерять спектры КР в заданной атмосфере, с высокой точностью задавать температуру катализатора и оценивать конверсию метана в реакции окисления. Нагревательный элемент в такой ячейке состоял из тонкой платиновой проволоки. Для установления связи между сопротивлением, подаваемым напряжением и температурой чувствительного элемента мы определили температурный коэффициент сопротивления платиновой проволоки, равный $3,78 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Затем мы провели измерения КР-спектров при различном подаваемом напряжении (а следовательно, и температуре катализатора) на воздухе, и в присутствии 2,5 об. % CH₄. Согласно полученным данным, единственной фазой, которую удалось детектировать при помощи КР-спектроскопии, является PdO. При этом было установлено, что положение полос в КР спектре линейно зависит от температуры, а сдвиг составляет $4,4 \text{ см}^{-1}/100^\circ$.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ ВОССТАНОВЛЕННЫЙ ОКСИД ГРАФИТА - НАНОЧАСТИЦЫ ЗОЛОТА

Ондар Е. Э., Еремина Е. А.

*Химический факультет Московского государственного университета имени
М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия e-mail
evg.ondar@bk.ru*

Благородные металлы в наноструктурированном состоянии широко используются в качестве подложек в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) для усиления сигнала, идущего от аналита. Процесс усиления сигнала обусловлен двумя факторами: усилением как падающего, так и рассеянного излучения (электромагнитное усиление), либо - электронным взаимодействием между анализируемой молекулой и металлом, что увеличивает площадь поперечного сечения рассеянного света, а, значит, его интенсивность (электронное или химическое усиление).

В данной работе синтезированы композиты состава «восстановленный оксид графита – наночастицы золота» и изучены возможности их применения для спектроскопии.

В настоящем исследовании изучены шесть композитов наночастиц золота, оксида графита (GO) и восстановленного оксида графита (RGO) и (AuNP): AuNP_GO, H₂AuCl₄_GO_CYS, AuNP_RGO_CYS, AuNP_RGO_GLY, AuNP_RGO_(NH₂)₂CS, AuNP_RGO_(NH₂)₂CO .

Оксида графита получали по методу Хаммерса [1], наночастицы золота – по методу Туркевича [2]. Восстановленные формы оксида графита были синтезированы добавлением к растворам твердых восстановителей (цистеина, мочевины, тиомочевины, глицина) раствора оксида графита при перемешивании. Композиты были получены восстановлением оксида графита в присутствии наночастиц золота.

Данные рентгенофазового анализа для образца графита показали наличие пика при 26°, соответствующий межплоскостному расстоянию 3,4 нм, а для оксида графита это значение увеличивается до 8,6 нм за счет интеркаляции молекул воды и кислородсодержащих групп. Для восстановленных форм характерен сдвиг пика в сторону меньших углов из-за встраивания аминогрупп и других групп восстановителя, появляется пик при 26°, свидетельствующий о восстановлении оксида графита. Данные УФ-спектроскопии показали, что восстановление мочевиной и тиомочевиной, в отличие от глицина, проходит полнее.

УФ-спектры наночастиц золота имеют пик поглощения при 520 нм, характерный для получаемых по методике Туркевича частиц сферической формы, и плечо при 260 нм, указывающее на смену лиганда в комплексной частице [AuCl₄]⁻ на [AuCl₃OH]⁻. Гидродинамический радиус большинства

частиц составил 30-40 нм и 3-4 нм, скорее всего, для их зародышей. УФ-спектры только трех композитов (AuNP_GO_(NH)₂CS, AuNP_GO_(NH)₂CO, AuNP_GO) имеют пик поглощения при 520 нм, что говорит об их перспективности в спектроскопии ГКР.

Метод термического анализа показал, что для всех композитных материалов процесс потери воды проходит в две стадии и заканчивается при 200°C. В проведенных экспериментах наблюдалось выделение сероводорода, сернистого газа, азота, обусловленные химической предысторией образцов и окислением восстановителя. В интервале 600 – 700°C наблюдался экзотермический эффект за счет горения образцов с выделением углекислого газа.

В качестве модельного анализатора для оценки возможности использования композитов в спектроскопии ГКР использовали 10⁻⁶ М раствор красителя метиленового синего. КР-спектры (рис.1) индивидуальных наночастиц золота и композита, приготовленного из наночастиц золота и оксида графита, восстановленного мочевиной, показывают значительное усиление сигнала красителя. Наименьшее усиление сигнала наблюдается для композита, приготовленного из наночастиц золота и оксида графита.

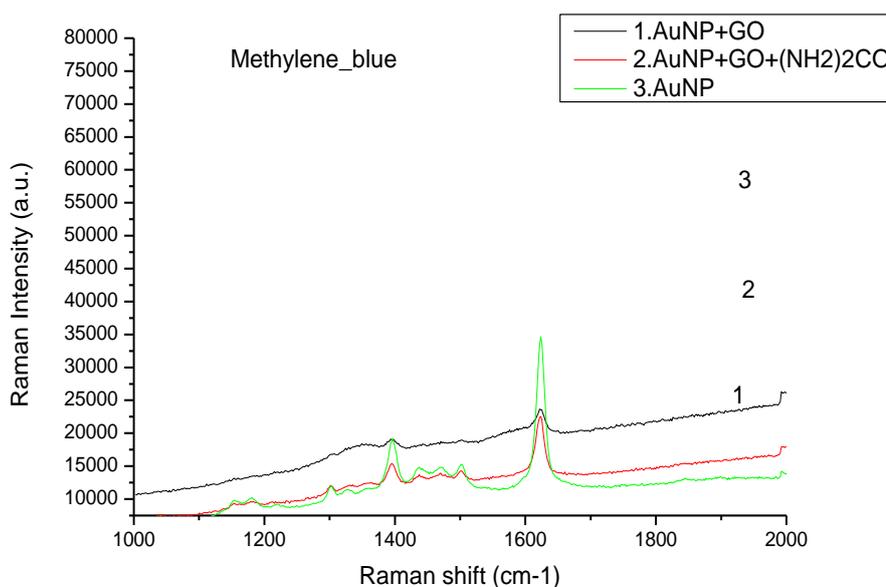


Рис. 1. КР-спектры метиленового синего, нанесенного на подложки AuNP, AuNP_GO_(NH)₂CO, AuNP_GO.

- [1] W. S. Hammers and R. E. Offerman. *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339
- [2] J. Turkevich, T. C. Stevenson, J. Hillier. *J. Phys. Chem.* 57 (1953) 670–673

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ БИОРЕЗОРБИРУЕМОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ (M=Na, K)

Орлов Н.К., Евдокимов П.В., Путляев В.И.

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail: nicolasorlov174@gmail.com

Одним из перспективных направлений современной медицины является регенеративный подход – восстановление пораженных (в ходе болезни или травмы) тканей с помощью конструкций тканевой инженерии.

Материалы для регенерации костной ткани должны обладать относительно высокой скоростью резорбции (растворения) и остеоиндуктивностью (способность стимулировать рост нативной костной ткани). До сих пор для создания таких материалов используют гидроксиапатит (ГА - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), который является основным компонентом неорганической составляющей костной ткани. Однако низкая скорость резорбции ГА приводит к нарастанию новой костной ткани на поверхность материала, что повышает вероятность вторичного перелома в месте имплантации.

Для повышения резорбируемости нами были использованы соединения с большим мольным объемом (на единицу моля катиона кальция) – двойные фосфаты кальция и щелочного металла (ренаниты) CaMPO_4 , M=Na,K. Высокотемпературная модификация $\alpha\text{-CaMPO}_4$ (M=Na,K) имеет большую скорость резорбции по сравнению с ГА и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, но получение чистой фазы $\alpha\text{-CaMPO}_4$ невозможно из-за быстрого полиморфного превращения первого рода в низкотемпературную фазу $\beta\text{-CaMPO}_4$. Использование высокотемпературных твердых растворов на основе CaMPO_4 (M=Na,K) и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ позволяет получить материалы с максимальным содержанием фазы $\alpha\text{-CaMPO}_4$.

Таким образом, **целью** нашей работы является изучение свойств двойных фосфатов кальция - щелочных металлов, как материалов, обладающих более высокой скоростью резорбции. В ходе работы были выполнены следующие **задачи**:

- 1) синтез твердых растворов двойных фосфатов кальция и щелочных металлов « $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ » (M=Na, K);
- 2) получение керамики на основе « $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ » (M=Na, K);
- 3) изучение механической прочности полученной керамики.

В результате работы были определены относительные плотности и механическая прочность при трех-точечном изгибе керамики на основе всего ряда твердых растворов « $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ » с шагом по составу $x=0,1$.

СИНТЕЗ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ФАЗ $\text{La}_{2-x-y}\text{Pr}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$

Пестриков П.П.^{*}, Колчина Л.М.^{*}, Истомин С.Я.^{*}, Лысков Н.В.^{**}, Мазо Г.Н.^{*}

^{}Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

*^{**}Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия*

В настоящее время остро стоит проблема поиска новых экологически безопасных источников энергии. В качестве таких источников можно рассматривать твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Основной современной тенденцией в развитии ТОТЭ является снижение их рабочей температуры без потери мощностных характеристик. Это возможно при использовании новых катодных материалов на основе оксидов переходных металлов, обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью. Например, купрат лантана La_2CuO_4 может рассматриваться в качестве перспективного катодного материала, поскольку он проявляет высокую каталитическую активность в реакции диссоциации кислорода, однако невысокие значения электропроводности препятствуют практическому применению такого материала. Замещение лантана на празеодим и стронций может способствовать повышению электропроводности и увеличению подвижности кислорода в кислородной подрешетке. Таким образом, целью данной работы является синтез фаз $\text{La}_{2-x-y}\text{Pr}_x\text{Sr}_y\text{CuO}_{4-\delta}$, а также исследование их высокотемпературных свойств.

Образцы состава $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1,4}\text{Pr}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$ были синтезированы твердофазным методом. Для этого исходные оксиды La_2O_3 , Pr_6O_{11} , SrCO_3 и CuO , взятые в стехиометрическом соотношении, были гомогенизированы в планетарной мельнице и отожжены при температуре 1000°C в течение 50 часов на воздухе. Фазовый состав полученных образцов контролировали при помощи метода рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы полученных однофазных образцов были полностью проиндексированы в тетрагональной сингонии с объемноцентрированной элементарной ячейкой (пространственная группа $I4/mmm$). При увеличении содержания празеодима в образцах наблюдается уменьшение параметра c , по-видимому, связанное с различием ионных радиусов празеодима и лантана. Методом иодометрического титрования были определены индексы кислородной нестехиометрии δ . Показано, что кислородное содержание в образцах в пределах погрешности совпадает со стехиометрическим. Таким образом, замещение редкоземельных элементов на стронций не приводит к образованию вакансий в кислородной подрешетке. Это, вероятно, связано с повышением степени окисления меди и/или празеодима. Был проведен термогравиметрический анализ для образца $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{3,99}$ на воздухе

и в атмосфере аргона в температурном интервале от 30°C до 950°C. Установлено, что в исследованном температурном интервале как на воздухе, так и в атмосфере аргона происходит потеря массы, составляющая ~ 0.5%. Потеря массы связана, по-видимому, с изменением кислородного содержания в образце за счет образования вакансий в кислородной подрешетке. По данным РФА образца после термического анализа образования новых фаз не наблюдалось. Методом дилатометрии были определены значения коэффициентов термического расширения (КТР) для исследуемых составов. Значение КТР для образца $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{3,99}$ составляет $10.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100–500°C) и $15.7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (500–900°C), а для $\text{La}_{1,4}\text{Pr}_{0,4}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{3,99}$ — $14.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100–900°C). С целью исследования взаимодействия $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{3,99}$ с материалами твердых электролитов $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) и $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) были приготовлены соответствующие смеси в соотношении 1:1 по массе и отожжены при температуре 900°C в течение 20 часов на воздухе. По данным РФА установлено, что образования новых фаз после отжига смеси $\text{La}_{1,6}\text{Pr}_{0,2}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{3,99}$ и LSGM не наблюдается. Измерения электропроводности $\text{La}_{1,8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$) проводили четырехконтактным методом на воздухе в температурном интервале 100–900°C. Установлено, что проводимость исследуемых составов носит металлический характер, значения электропроводности изменяются от 110 до 30 См/см.

Таким образом, результаты проведенной работы демонстрируют перспективность купратов $\text{La}_{1,8-x}\text{Pr}_x\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($x = 0.2; 0.4$) для их дальнейшего исследования в качестве катодных материалов среднетемпературных ТОТЭ.

*Работа выполнена при частичной поддержке Российского Фонда
Фундаментальных Исследований (грант № 14-08-01260), Сколковского
института науки и технологий и Программы развития МГУ до 2020 года.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ АРСЕНИДОВ $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ

Плохих И.В.¹, Чаркин Д.О.¹, Демчина Р.^{2,3}, Проц Ю.³, Борман Х.³, Буркхардт У.³, Шварц У.³, Казаков С.М.¹, Абакумов А.М.^{2,4}, Батук Д.⁴, Верченко В.Ю.^{1,5}, Цирлин А.А.⁵, Гринь Ю.³, Шевельков А.В.¹.

¹ Химический факультет, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

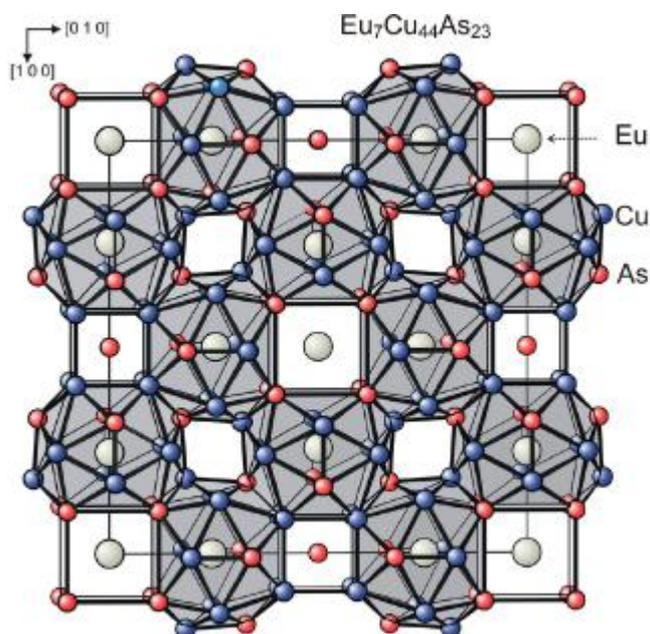
² Национальный Лесотехнический Институт Украины, Львов, Украина

³ Институт Макса Планка, Дрезден, Германия

⁴ EMAT, Университет Антверпена, Антверпен, Бельгия

⁵ Национальный институт химической Физики и биофизике, Таллинн, Эстония

Тройные системы, образованные щелочноземельным металлом, металлом подгруппы меди и пниктогеном демонстрируют богатую и нетривиальную кристаллохимию и привлекательные практические свойства, в т.ч. термоэлектрические. Катионы двухвалентного европия являются аналогами катионов щелочноземельных металлов, что дает возможность образовывать изоструктурные соединения, которые проявляют интересные магнитные свойства благодаря наполовину заполненной 4f оболочке европия. Интересной особенностью данного семейства является то, что кристаллическая структура отдельных соединений очень чувствительна к природе элементов, которые ее образуют. Это приводит к тому, что отдельные структурные типы насчитываю всего лишь несколько



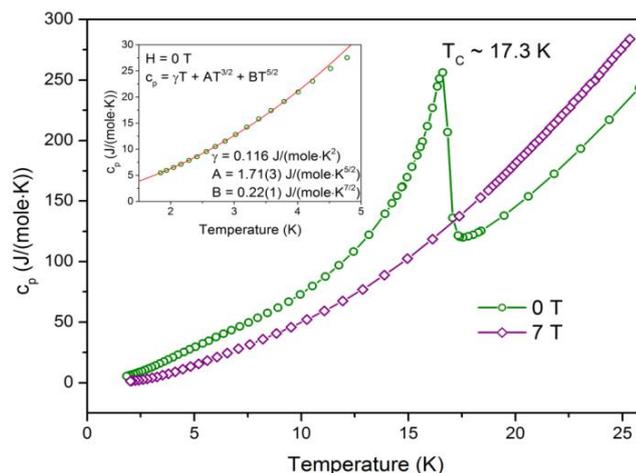
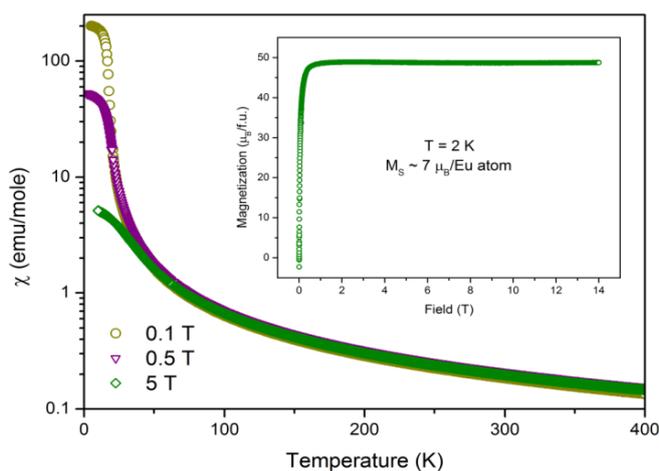
представителей, а при попытках допирования образуются лишь узкие области твердых растворов и, если повезет, новые структурные типы. Один из таких экспериментов, когда при попытке синтеза изоструктурного аналога $\text{Ba}_2\text{Cu}_{18-x}\text{As}_{23}$ и европием были выделены кристаллы нового соединения, послужил началом данной работы. По данным элементного анализа новому соединению приписан состав

$\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ [1], который подтвержден методом встречного синтеза и рентгеноструктурным анализом монокристалла. Соединения принадлежат новому структурному типу, производному от BaHg_{11} [2], в котором позиции бария заняты европием, позиции ртути упорядоченно заняты медью и мышьяком, а кубически пустоты в структуре заняты европием и мышьяком по мотиву NaCl . В данной работе проведен поиск изоструктурных аналогов, изучены возможности образования твердых растворов замещения на основе $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, а так же изучены его магнитные свойства.

Поиск и синтез проводили отжигом при температуре 800°C смесей простых веществ. Были получены два новых тройных арсенида $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ и $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, а так же ряд твердых растворов замещения на основе соединения европия. Кристаллы получены по высокотемпературной технологии с использованием электродуговой плавки.

Между соединением европия и соединением стронция наблюдается полная взаимная растворимость. Европий так же можно частично заместить на натрий, кальций и некоторые РЗЭ (Yb, Ce, Gd), при этом максимальная степень замещения не превышает $1/7$, поскольку замещения происходит в позицию с минимальной кратностью и минимальным координационным числом. При замещении мышьяка на сурьму наблюдается область гомогенности вплоть до состава $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{12}\text{Sb}_{11}$ с линейным возрастанием параметра решетки от $16,6707(2)\text{\AA}$ до $17,0465(2)\text{\AA}$.

По данным измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости, $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ испытывает ферромагнитный переход при $\sim 17\text{K}$, соединение стронция представляет собой парамагнетик. Оба соединения демонстрируют достаточно низкие значения термоэлектрической добротности, что не позволяет рассматривать их в качестве термоэлектрических материалов.



[1]. R. Demchyna, Yu. Prots, U. Burkhardt, U. Schwarz. *16th International conference on Solid Compounds of Transition Elements, Dresden, 2008. Book of Abstracts, p. 257.*

[2]. S.-J. Kim, J. Ireland, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis. *Chem. Mater.* **12** (2000) 3133-3138.

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ТЕРБИЯ И ЕВРОПИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ОКРАСКУ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО КАЛЬЦИЕВОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Погосова М.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
pogosova.m.a@yandex.ru*

На сегодняшний день одной из основных задач в области неорганических пигментов является поиск альтернативных материалов пониженной токсичности. Эта проблема стоит особенно остро для желтых пигментов, бóльшая часть которых основана на токсичных соединениях свинца, кадмия и хрома.

Окрашенный в яркий фиолетовый цвет стронциевый гидроксиапатит, содержащий ионы меди внутри гексагональных каналов структуры апатита был впервые синтезирован в 2001 году сотрудниками Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Было установлено, что ионы меди занимают позиции водорода внутриканальных OH^- групп и находятся в линейном окружении двумя атомами кислорода [1]. Бóльшая часть внутриканальной меди присутствует в форме Cu^+ , однако, окраска обусловлена присутствием небольших количеств Cu^{3+} в виде линейного аниона $[\text{O}-\text{Cu}-\text{O}]^-$ [2]. Позже были получены легированные медью кальциевый (малиновый цвет) и бариевый (голубой цвет) гидроксиапатиты [3]. Медьсодержащие апатиты интересны не только как альтернативные пигменты, но и как перспективные материалы для молекулярных магнитов [3]. Недавно было установлено, что частичное катионное замещение ионов Ca^{2+} на Bi^{3+} приводит к появлению нового хромофора, сформированного ионами Cu^{2+} находящихся в позициях кальция [4]. При этом, с ростом содержания висмута, окраска изменяется от малинового до песочного и серого цветов.

В текущей работе были синтезированы и исследованы материалы состава $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_{2-x-y-\delta}\text{Cu}_y$ где $\text{M} = \text{Eu}, \text{Tb}$; $x = 0-1$; $y = 0-0.2$. Полученные образцы были проанализированы при помощи рентгеновской дифракции (включая уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда), спектроскопии диффузного отражения (УФ – видимая – ближняя ИК область), спектроскопии КР и люминесцентной спектроскопии. Было установлено, что ионы Eu^{3+} и Tb^{3+} занимают позиции $\text{Ca}(2)$. С ростом их содержания объем элементарной ячейки уменьшается, что соответствует малому размеру ионов Eu^{3+} и Tb^{3+} по сравнению с Ca^{2+} . Ионы меди занимают внутриканальную позицию (0,0,0). Окраска Ca-Tb апатитов, легированных медью, грязная, непригодная для перспективного применения. Окраска Ca-Eu апатитов, легированных медью, светлая

лимонно-желтая, что делает данный материал перспективным для дальнейшей оптимизации.

[1] P.E. Kazin, A.S. Karpov, M. Jansen, J. Nuss, Yu. D. Tretyakov. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 344-352

[2] P.E. Kazin, M.A. Zykin, Y.V. Zubavichus, O.V. Magdysyuk, R.E. Dinnebier, M. Jansen. *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 1-15.

[3] A.S. Karpov, J. Nuss, M. Jansen, P.E. Kazin, Yu. D. Tretyakov. *Solid State Sciences* 5 (2003) 1277-1283

[4] M.A. Pogosova, D.I. Provotorov, A.A. Eliseev, M. Jansen, P.E. Kazin. *Dyes and Pigments* 113 (2015) 96-101

ДВУХСТАДИЙНОЕ НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА

Попов К. В.^{*}, Левин И.^{**}, Каэн Д.^{**}

^{*} Факультет наук о материалах

Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия, e-mail: popkir@gmail.com

^{**} Вейцманнский институт науки, 7610001, Реховот, Израиль

Органические тригалогениды свинца RNH_3PbX_3 ($X=Cl, Br, I$) являются полупроводниками с кристаллической структурой перовскита. В настоящее время интенсивное внимание научного сообщества приковано к исследованию этих материалов в качестве светопоглощающего слоя в фотовольтаических устройствах. Ширина запрещенной зоны таких материалов может быть тонко настроена в интервале от 1.55 до 2.4 эВ за счет варьирования катионного и анионного состава, что, вкупе с высокой электронной и дырочной проводимостью материала, позволяет говорить о перспективах использования этих материалов как в однослойных фотовольтаических устройствах, так и в tandemных устройствах на основе кремния. Эффективность солнечных батарей на основе органических галогенов свинца за 5 лет исследований выросла с 6.52% в 2009 до 19.3%. Отсутствие редких элементов в составе и дешевизна прекурсоров также делает такие перовскиты многообещающими кандидатами на использование в промышленном производстве фотовольтаических устройств в будущем.

В данной работе были исследованы пленки $CH_3NH_3Pb(I,Br)_3$, полученные методом двухстадийного осаждения: на первом этапе методом спин-коатинг на подложку были нанесены галогениды свинца, на втором этапе они были помещены в растворы галогенидов метиламмония. Оптические свойства пленок были охарактеризованы с помощью спектров поглощения в УФ-видимой области и спектров фотолюминесценции. Толщина пленок была измерена профилометрией.

Установлено, что ширина запрещенной зоны получаемых пленок меняется в зависимости от состава раствора. Значения запрещенной зоны соответствуют внедрению соли из раствора в твердую фазу с дальнейшим обменом анионами. Вид полученных зависимостей ширины запрещенной зоны от состава растворов показывает, что более выгодным является образование фазы с тетрагональной решеткой искаженного перовскита на основе $CH_3NH_3PbI_3$. Механическая стабильность пленок значительно улучшается при переходе от стеклянной подложки к мезопористому Al_2O_3 . Была опробована дополнительная термическая обработка получаемых пленок. При ее применении пленки значительно медленнее деградировали при помещении во влагосодержащий воздух, но, в свою очередь,

однородность пленок существенно понижалась. Вероятно, это связано с удалением локальных избытков галогенидов метиламмония при нагревании, однако, вопрос требует дальнейшего исследования. Эмпирическую зависимость ширины запрещенной зоны от состава раствора в случае использования PbI_2 в качестве исходного слоя можно аппроксимировать квадратичной функцией, что качественно соответствует известному из литературы виду зависимости E_g от анионного состава. При использовании дополнительной термической обработки эта зависимость переходит в линейную. Была найдена область составов, более тонкие исследования в которой необходимо продолжать для получения фазы с шириной запрещенной зоны 2 эВ, соответствующей теоретическому максимуму эффективности тандемной ячейки для широкощелевого слоя. Более того, полученные результаты свидетельствуют о нестабильности такой фазы, что ставит перед исследователями новую задачу по ее стабилизации.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦЕРИЯ В КОНЦЕНТРАТЕ РЗЭ ИЗ ФОСФОГИПСА

Рыжков Н.В., Гребенюк Д.И.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
ryzhknikolaj@gmail.com*

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используют в различных отраслях техники: радиоэлектронике, металлургии и химической промышленности. Значительная рассеянность в земной коре в совокупности с высоким спросом обуславливают стабильно высокие цены на рынке редкоземельных металлов. В природном сырье, как правило, все элементы редкоземельного ряда находятся одновременно. Суммарное их содержание не высоко и составляет ~ 1-5%, а наиболее распространённым элементом является церий (~30-50% от суммы РЗЭ). Ce^{4+} имеет существенно меньший ионный радиус и образует гораздо более прочные комплексы с органическими экстрагентами (например, трибутилфосфатом), чем остальные трехзарядные катионы РЗЭ, что делает возможным его селективную экстракцию.

Таким образом, разработка технологии перевода Ce^{3+} в Ce^{4+} в промышленно-значимых концентрациях позволит селективно и эффективно отделить церий на первой стадии переработки концентрата РЗЭ.

Технологичным способом решения этой задачи является электрохимическое окисление раствора нитратов РЗЭ. В настоящей работе разрабатываются научные основы технологии электрохимического окисления церия в концентрате РЗЭ из фосфогипса в электрохимическом реакторе с разделёнными катодным и анодным пространствами и платиновыми электродами.

В работе использовали концентрат сульфатов РЗЭ, полученный из фосфогипса. Конверсию сульфатного концентрата в нитратный проводили по схеме:



Полученные растворы нитратов РЗЭ упаривали до концентрации 2.5М по сумме РЗЭ и запускали в анодное пространство электрохимического реактора.

Изучено влияние температуры и вязкости анолита, интенсивности его перемешивания, плотности тока и напряжения, концентрации церия и

концентрации азотной кислоты на выход по току, скорость и полноту окисления церия в концентрате.

Установлено, что достижение полноты окисления более 90% возможно только для растворов с концентрацией Се приблизительно 1М. Суммарная концентрация РЗЭ в растворах требуемой концентрации церия составляет 2.5М, а их плотность и вязкость имеют значения приблизительно 1.656 г/см³ и 14.6 мПа·с (при 27°С) соответственно. Такие растворы трудно перемешивать со скоростью, достаточной для эффективного электроокисления. Для снижения вязкости необходимо нагревание. Изучена зависимость вязкости нитратного концентрата от температуры, и показано, что при 60°С вязкость снижается до приемлемого значения в 4.87 мПа·с.

Установлено также, что решающее влияние на протекание мембранного переноса Н⁺ и на выход по току реакции окисления оказывает соотношение концентраций Н⁺ в анолите и католите.

Таким образом, найдены оптимальные условия проведения процесса окисления, позволяющие добиться выхода по току более 90% и степени превращения церия 95%.

В ходе проведения экспериментов по электроокислению концентрата РЗЭ обнаружена сильная зависимость степени превращения церия и выхода по току от присутствия в концентрате органических примесей, который вносятся в него на различных стадиях подготовки.

Установлено, что повышение значения приложенной разности потенциалов в значительной степени компенсирует негативное влияние органических загрязнений концентрата на эффективность процесса электроокисления и позволяет достигать степеней превращения церия приближающихся к 100%.

Проведено экстракционное разделение электрохимически окисленного раствора концентрата органическими экстрагентами (ТБФ и Д2ЭГФК). В результате получен раствор нитрата церия чистотой более 99%.

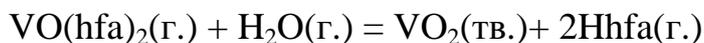
НОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С РЕКОРДНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПЕРЕХОДА ДИЭЛЕКТРИК- МЕТАЛЛ

Садыков И.И., Шароваров Д.И., Макаревич А.М.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
E-mail: sadykov1994ilia@mail.ru*

Диоксид ванадия представляет собой уникальный материал, который при температуре ~ 60°C с высокой скоростью (1 пс) претерпевает фазовый переход, при котором его свойства из полупроводниковых меняются на металлические. По мере резкого изменения свойств также быстро меняется пропускание электромагнитного излучения в ИК- и ТГц-диапазонах. Такой переход может быть вызван воздействием лазерного импульса или приложением напряжения выше критического значения. Таким образом, материалы на основе VO₂ проявляют термохромные и электрохромные свойства. Поскольку монокристаллы VO₂ имеют низкую механическую прочность, используют тонкие пленки, которые демонстрируют высокую стабильность при многократном циклировании. На данный момент существует множество способов получения пленок VO₂. Наибольшую величину перехода демонстрируют образцы, полученные магнетронным напылением или лазерной абляцией (до 10⁴). Такие методы требуют дорогостоящего оборудования и использования высокого вакуума [1,2].

В данной работе предложен новый химический метод получения пленок VO₂, основанный на реакции пирогидролиза гексафторацетилацетоната ванадила в газовой фазе. Такая реакция позволяет стабилизировать степень окисления V⁴⁺ благодаря отсутствию окислительной среды:



Для проведения реакции мы использовали установку химического осаждения из газовой фазы, процесс осуществляли в токе аргона, при температурах 400-600 °С, с давлением системы 10⁻² мм рт. ст. Отжиг образцов проводили непосредственно в реакторе после окончания процесса осаждения.

Было установлено, что свойства пленок VO₂/r-Al₂O₃ зависят от параметров осаждения. Увеличения однородности и улучшение свойств пленки удалось добиться в результате отжига, что было доказано с помощью электронной, оптической микроскопии, рентгеновской дифракции. Так при температуре осаждения 400°C с последующим отжигом удалось получить ориентированные пленки VO₂(001). В

отсутствии отжига пленки росли с образованием огромного числа зерен размером не более 180 нм. Метод КР-спектроскопии показал, что они также состояли из VO_2 . А после термической обработки в атмосфере Ar зерна слипались, образуя единую структуру. Именно поэтому гистерезис фазового перехода для величины сопротивления в таком случае был намного шире, что видно на рисунке 1.

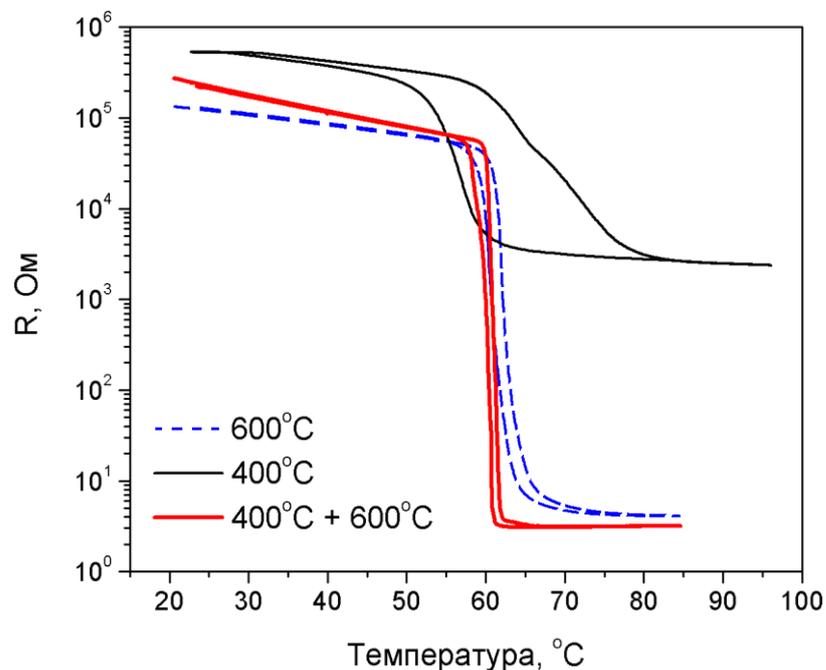


Рис. 1. Транспортные свойства пленки VO_2 на поверхности r -сапфира при разных условиях осаждения

Наибольшая величина перехода порядка $2 \cdot 10^4$ Ом при ширине гистерезиса 1° была достигнута для пленки, осажденной при температуре реактора 400°C на подложку из r -сапфира, с последующим отжигом при 600°C . Также полюсные фигуры для пленок после отжига, свидетельствовали о наличии биаксиальной текстуры фазы VO_2 на подложках из r -сапфира. Кроме того, фазовый переход наблюдали в экспериментах по исследованию оптической прозрачности образцов в ИК- и ТГц-диапазонах при различной температуре.

Предложенный метод является единственным среди химических, который позволяет получить величину перехода в пленке выше 10^4 Ом, что является также пределом и для лучших образцов, полученных физическими методами. Благодаря таким характеристикам представляется возможным использование этих пленок в качестве оптических, электрических переключателей, термосенсоров.

[1]. Zheng Yang, Changhyun Ko, Shriram Ramanathan. *Annual Review of Material Research*. 41 (2011) 337-361.

[2]. Claes G. Granqvist. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 1529–1598.

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОЛИТА ТОТЭ НА ОСНОВЕ GA-ЗАМЕЩЕННОГО SrSnO_3

Скорупский Г.А.^{*}, Дрожжин О.А.^{**}

^{*} *Факультет наук о материалах Московского государственного
университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
gskorupsky@gmail.com*

^{**} *Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Одними из наиболее перспективных материалов на роль электролита ТОТЭ сегодня считаются перовскитоподобные сложные оксиды галлия; к примеру, в литературе часто рассматривается LSGM, сложный оксид лантана, стронция, галлия и магния. Однако он, несмотря на свои высокие электрохимические характеристики, обладает и рядом недостатков.

В прошлых работах [1-2] было показано, что допированный железом SrSnO_3 показывает высокие значения проводимости, однако такое замещение также приводило к значительному увеличению вклада электронной составляющей в проводимость. При этом числа переноса t_{O_2} составляли не более 50%, что означало невозможность использования таких материалов в качестве электролита ТОТЭ. По этой причине было предложено изучить возможность частичного замещение катиона олова в SrSnO_3 на галлий для повышения кислород-ионной, но не электронной проводимости материала.

В настоящей работе были исследованы новые перовскитоподобные оксиды состава $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.125$).

При помощи твердофазного синтеза при температурах 1250-1350°C из порошков Ga_2O_3 и SrCO_3 были получены образцы состава $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$. На результатах РФА виден сдвиг пиков, причем параметр ячейки изменялся от 4.0317(3) Å для SrSnO_3 до 4.0234(4)Å для $\text{SrSn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. Затем при помощи высокотемпературного РФА были измерены значения КТР образцов: от $1.09 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для SrSnO_3 до $1.28 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ для $\text{SrSn}_{0.625}\text{Ga}_{0.375}\text{O}_{3-\delta}$.

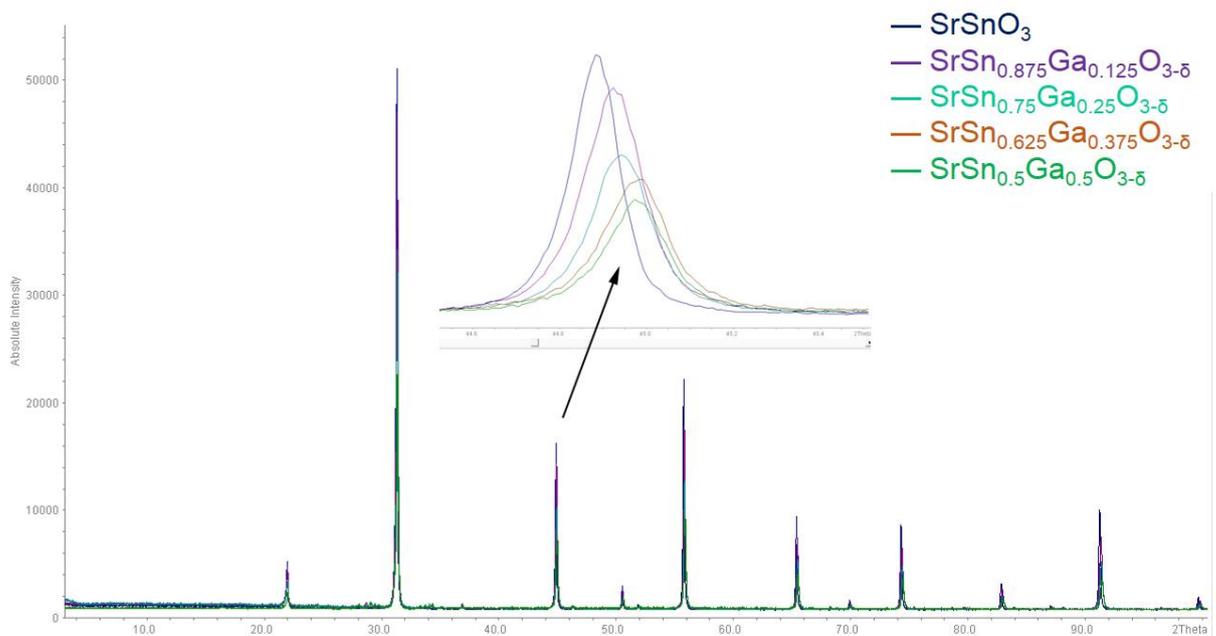


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.125$). На вставке показан сдвиг пиков в область меньших межплоскостных расстояний для более замещенных галлием образцов.

Затем из порошков были получены плотные мембраны SrSnO_3 и $\text{SrSn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$. Наиболее плотные образцы (плотности 95% и 87% соотв.) были получены при помощи SPS (Spark Plasma Sintering). Также были испробованы другие методы (спекание с ПВС или с добавлением 5 мол. % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), однако они показали значительно более низкие плотности образцов (до 65%). Проводимости образцов были измерены при помощи импеданс-спектроскопии. SrSnO_3 , полученный при помощи SPS, показал значения проводимости в $2.68 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 1073 К и $8.45 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 873 К, а полученный спеканием с 5 мол. % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ показал соответствующие значения в $5.56 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ и $1.39 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, что можно объяснить более низкой плотностью образца, полученного методом SPS. $\text{SrSn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ показал более низкие значения проводимости, чем незамещенный оксид ($1.02 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 1073 К и $1.13 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 873 К). Это можно объяснить расплавленными примесями. Несмотря на то, что они неразличимы методом РФА, их можно заметить на снимки РЭМ.

[1] V. Thangadurai, Robert A. Huggins, W. Weppner, *J. Power Sources*, 108 (2002) 64-69.

[2] V. Thangadurai, P. Schmid Beurmann, W. Weppner, *Mater. Sci. Eng. B*, 100 (2003) 18-22.

СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ /Si С БАРЬЕРНЫМИ СЛОЯМИ SiO_2 И TiO_2

Смирнова М.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук,
119991, Москва, Россия, e-mail smirnova_macha1989@mail.ru*

Направление работы, связанное с получением магнитоупорядоченных при температуре выше комнатной полупроводниковых пленок на коммерчески доступных подложках (Si, GaN) является актуальной задачей, решение которой позволит формировать приборные структуры для спинтроники. На основе анализа данных литературы [1-2] было обнаружено, что наибольший интерес представляют материалы со структурой шпинели, полученные на основе исследований системы Mg-Ga-Fe-O. В связи с этим в работе представлены результаты синтеза магнитных полупроводниковых пленок состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ на подложках монокристаллического кремния, а также проанализирована эффективность использования барьерных слоев SiO_2 и TiO_2 для создания гетероструктуры $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4/\text{Si}$ с магнитными характеристиками, сопоставимыми с объемными аналогами. [1].

Ранее, в работах [1-2], было показано, что порошкообразный твердый раствор состава $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$, характеризуется полупроводниковой проводимостью, температурой Кюри 430 К, а также величиной намагниченности насыщения M_S ($\sim 28 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$), превышающей M_S для феррита MgFe_2O_4 ($\sim 23 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$).

Порошок $\text{Mg}(\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2})_2\text{O}_4$ был получен методом сжигания геля, в основе которого лежит окислительно-восстановительная реакция, где окислителем являются нитраты соответствующий металлов, а восстановителем - глицин или лимонная кислота. Для расчета необходимого соотношения исходных компонентов использовался метод кислородного баланса. При этом важно отметить, что согласно данным термического анализа минимальное содержание углеродных остатков в конечном продукте наблюдается в случае использования в качестве восстановителя глицина. Это позволяет частично или полностью отказаться от высокотемпературного отжига, который негативно влияет на функциональные характеристики материала

Полученный порошок характеризовался аморфной структурой. Эксперименты показали, что его возможно закристаллизовать при 210°C используя сочетание микроволновой и термической обработок.

Далее этот порошок использовался в качестве мишени для получения пленок на кремниевых подложках методом ионно-лучевого осаждения.

Исследования полученных пленок показали, что M_S закристаллизованной при 1173 К пленки $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на Si (свеженапыленные пленки характеризовались аморфной структурой) не сопоставима с M_S гомогенного порошка аналогичного состава [2]. Вероятно, низкие значения M_S пленки замещенного феррита обусловлены нежелательными процессами взаимодействия материала пленки и подложки на межфазной границе в условиях кристаллизации.

Анализ данных литературы [2] показал, что такого рода взаимодействия, возможно избежать используя барьерные слои SiO_2 или TiO_2 . Как показали исследования, наиболее высокими магнитными характеристиками обладает гетероструктура $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$ с барьерным слоем SiO_2 .

Также в рамках данной работы был произведен термодинамический анализ возможных взаимодействий между материалом пленки и подложки, протекающих на межфазной границе в процессе кристаллизации пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ на Si с буферными слоями SiO_2 и TiO_2 . Согласно данным расчёта, ΔG°_T предполагаемых реакций взаимодействия между компонентами гетероструктур $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/SiO_2/Si$, $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/TiO_2/Si$ в интервале 298 ÷ 1200 К характеризуются отрицательными значениями величин, что свидетельствует о возможности протекания реакций. При этом с точки зрения термодинамики, барьерный слой SiO_2 является более эффективным по сравнению с TiO_2 .

Для визуальной оценки стабильности межфазных границ с помощью электронной микроскопии были исследованы поперечные срезы соответствующих гетероструктур. РЭМ-изображение гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/SiO_2/Si$ показывает, что буферной слой SiO_2 является гладким не имеет дефектов и отслоений. По-видимому, процессы взаимодействия между компонентами гетероструктуры в этом случае минимизированы. РЭМ-изображение поперечных срезов гетероструктур $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$, $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/TiO_2/Si$ свидетельствуют о возникновении механических повреждений на межфазных границах, что негативно влияют на магнитные характеристики пленок.

Таким образом, при создании пленочных структур с востребованными функциональными свойствами состояние межфазной границы имеет определяющее значение. Термодинамический анализ, исследования магнитных свойств и РЭМ-изображений полученных образцов показали, что для гетероструктуры $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4/Si$ наиболее оптимальным вариантом является использование в качестве барьерного слоя SiO_2 .

[1] Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. *Успехи химии*. 2012. № 5 458–475.

[2] А.В. Труханов, А.И. Стогний, С.В. Труханов и др. *Кристаллография* 58 № 3 (2013) 490–496.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ СЛОЕВ В СОСТАВЕ ВТСП-ПРОВОДОВ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

Солдатенко А.В.*, Щукин А.Е.**

* *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail Solbass@mail.ru*

** *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail aleksandr.shukin@mail.ru*

На сегодняшний день одними из наиболее перспективных функциональных материалов являются высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго поколения, которые представляют собой многослойную структуру, состоящую из сверхпроводящих и буферных слоев, осажденных на металлическую подложку в виде тонкой пленки. Для получения наилучших характеристик требуется осаждение высокотекстурированной пленки ВТСП, что является сложной задачей, требующей подбора целого ряда параметров, таких как выбор подложки, парциального давления кислорода, температурных условий и др.

В настоящей работе проведена оптимизация условий осаждения тонких пленок состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ методом МОСVD (химическое осаждение из газовой фазы металл-органических прекурсоров). Для нахождения оптимального состава пленок проведена серия осадений на подложки состава Hastelloy/ $Al_2O_3/Y_2O_3/MgO(001)/LaMnO_3(001)$. Кроме того, проведена серия синтезов пленок при разных температурах для нахождения оптимальной температуры осаждения. Полученные образцы аттестованы рядом рентгеновских методов (РФА, φ - и ω -сканирование), РСМА, а также проведены измерения сверхпроводящих свойств. Кроме того, были произведены синтезы образцов близких составов для исследования воспроизводимости сверхпроводящих свойств.

По результатам экспериментов установлено, что область оптимального состава пленок смещена в сторону повышенного содержания оксидов иттрия и меди по сравнению с составом сверхпроводящей фазы $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, что объясняется влиянием этих фаз на взаимную диффузию слоев в процессе осаждения, а также возникновением центров пиннинга. Оптимальная температура осаждения составила 820°C . Значение критической плотности тока для отдельных образцов превысило 1 MA/cm^2 .

Анализ морфологии поверхности пленок методом АСМ свидетельствует о том, что в ряде случаев происходит окисление подложки, вызывающее деформацию поверхности буферного подслоя вдоль границ зерен металлической подложки. Образование таких

деформационных «стенок» разделяет сверхпроводящую пленку на своеобразные домены, что ограничивает протекание сверхтока и уменьшает сверхпроводящие характеристики для образца в целом. Тем не менее, для ряда образцов получены высокие значения критической плотности тока, что наряду с результатами рентгеновских методов анализа говорит о высоком качестве сверхпроводящей пленки внутри «доменов».

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ДВОЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^I B^{IV}_2 (\text{Э}^V \text{O}_4)_3$ И $A^I_3 B^{III}_2 (\text{Э}^V \text{O}_4)_3$ ($M^I = \text{Li, Na, K, Ag}$; M^{III} – ТРЕХЗАРЯДНЫЕ КАТИОНЫ; $\text{Э}^V = \text{P, As, V}$)

Соловьев О.И., Комиссарова Л.Н.

* *Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail olesolovyov@yandex.ru*

В настоящее время ионные проводники и твердые электролиты относятся к широко востребованным материалам, применяемым в различных областях. Отдельный класс из них составляют сложные соединения с каркасной кристаллической структурой из изолированных октаэдров MO_6 и тетраэдров ЭO_4 объединенных общими вершинами в соотношении 2:3. Среди них особый интерес представляют фазы, относящиеся к структурному типу NASICON ($\text{Na Super Ionic CONductor}$) и к родственным ему структурным типам $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, а также типам граната и лангбейнита.

Обобщенная формула фаз, относящихся к перечисленным типам, может быть представлена в виде $A_w^x B^y_2 (\text{Э}^z \text{O}_4)_3$, где: A – катион, занимающий позиции в каналах структуры, $0 \leq w \leq 4$ (≤ 5 в случае $A = \text{Li}$), при этом известны примеры соединений такого класса с $1 \leq x \leq 3$, хотя в настоящей работе рассматривались только соединения с $x = 1$, B – октаэдрически-координированный катион, $2 \leq y \leq 5$; $\text{Э}^z \text{O}_4^{(8-z)-}$ – тетраэдрический анион, $3 \leq z \leq 6$.

Наше внимание было сосредоточено на нескольких группах соединений составов $B^{III}_2 (\text{Э}^{VI} \text{O}_4)_3$, $A^I B^{IV}_2 (\text{Э}^V \text{O}_4)_3$ и $A^I_3 B^{III}_2 (\text{Э}^V \text{O}_4)_3$ к первой из которых относятся сложные сульфаты, селенаты, хроматы, молибдаты и вольфраматы, ко второй и третьей – сложные фосфаты, арсенаты и ванадаты. Сведения о фазах такого типа содержат значительные пробелы, особенно мало изучены сложные ванадаты. Общие представления о кристаллохимических условиях образования фаз такого типа не позволяют однозначно прогнозировать существование и строение ранее неизвестных соединений.

Целью работы стал поиск новых соединений и уточнение условий кристаллизации фаз различных структурных типов как путем обобщения сведений из литературы, так и путем выборочной экспериментальной проверки. Значительная часть работы была посвящена выбору параметров для построения фазовых полей. с этой целью ввиду отсутствия структурной информации о большинстве рассматриваемых соединений, мы были вынуждены использовать значения длин связей $A^I\text{-O}$, $B^{III,IV}\text{-O}$ и $\text{Э}^{V,VI}\text{-O}$ рассчитанные по таблицам Шеннона [1].

Для проверки корректности этого допущения нами были проанализированы известные рентгеноструктурные сведения о фазах рассматриваемых структурных типов и установлено, что отклонения в длинах связей относительно расчета, не превышают 3-5%, причем во всех случаях они отрицательны.

Установлено, что в рядах изоструктурных соединений структурных типов NASICON, $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ приведенные объемы элементарных ячеек (V/Z) линейно зависят от длин связей, изменяющихся в этих рядах химических элементов, в полном соответствии с законом Вегарда. Рассмотрена взаимосвязь между отклонениями от закона Вегарда и наблюдаемыми аномалиями свойств, наблюдаемыми в случае отдельных соединений.

Исходя из собранных литературных сведений и полученных результатов нами были обобщены закономерности существования и строения двойных соединений рассмотренных составов. На основе сделанного обобщения нами построена диаграмма принадлежности двойных соединений $A^I B^{IV}_2(\text{Э}^V\text{O}_4)_3$ и $A^I_3 B^{III}_2(\text{Э}^V\text{O}_4)_3$, к различным структурным типам в зависимости от соотношений длин связей элементов, входящих в их состав. Нами сделан и выборочно проверен прогноз о существовании и строении ряда ранее неизвестных двойных соединений.

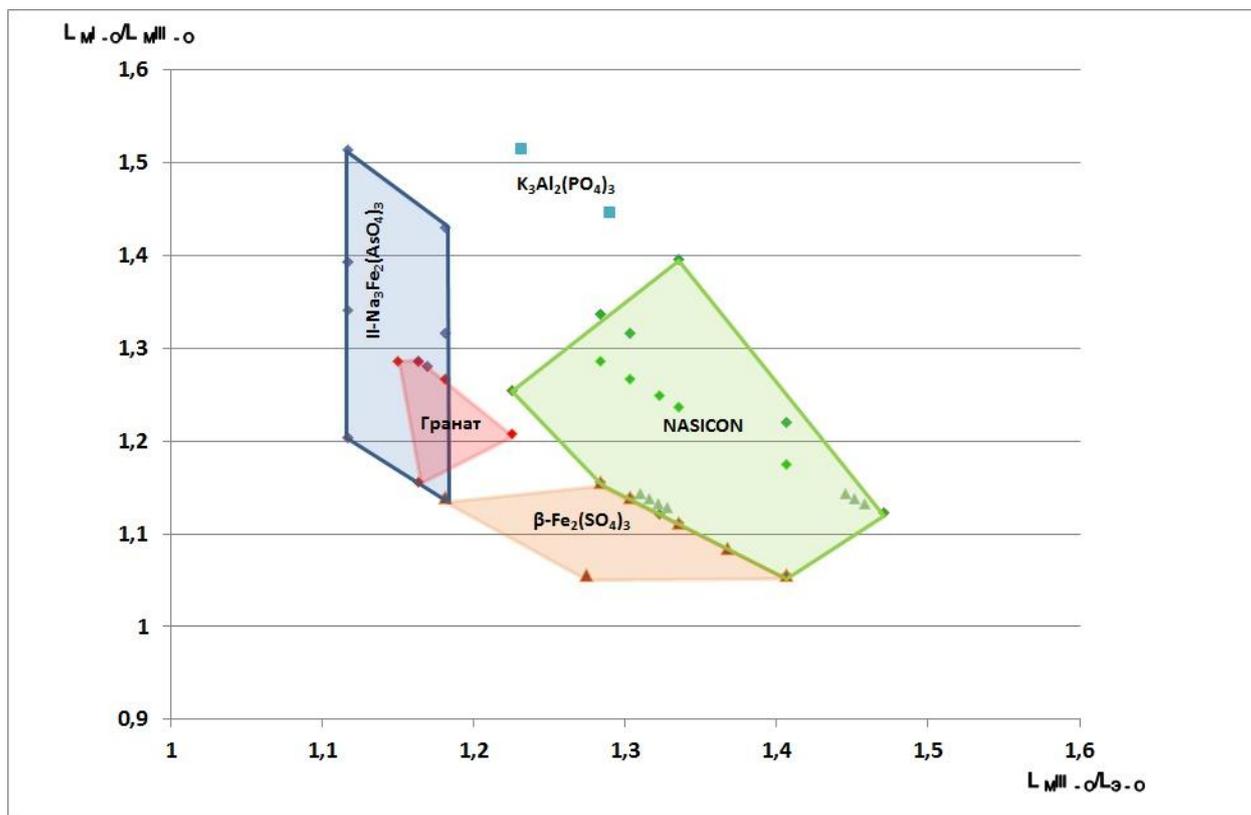


Рис. 1. Упрощенная диаграмма для соединений типа $A^I_3 B^{III}_2(\text{Э}^V\text{O}_4)_3$

[1] R. D. Shannon. *Acta Cryst. Sec. A*32 (1976) 751–767.

СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНИДОВ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФТОРБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Солодухин Н. Н.^{*}, Калякина А.С.^{**}, Зайцев К.В.^{*}, Уточникова В.В.^{**}

^{*} *Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
e-mail Nikolay.Solodukhin@gmail.com*

^{**} *Факультет наук о материалах Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия*

Оптическая биовизуализация - это один из наиболее информативных инструментов современной биомедицины. Особый интерес в качестве люминесцирующих меток представляют координационные соединения (КС) РЗЭ, обладающие большим временем жизни возбужденного состояния и большим стоксовским сдвигом. Однако для адресной доставки к изучаемым тканям биометки – КС РЗЭ - должны быть связаны с таргетирующими антителами, что требует целенаправленного модифицирования органических лигандов, входящих в состав КС.

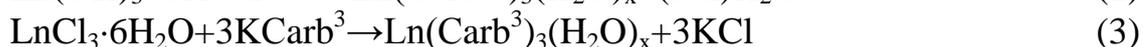
Целью данной работы был синтез и модифицирование пентафторбензойной кислоты и получение КС Gd(III), Eu(III), Tb(III) с этими производными фторзамещенной бензойной кислоты и изучение их люминесцентных характеристик.

При этом основная идея модифицирования – введение в ароматическое кольцо пентафторбензойной кислоты функциональной группы, способной обеспечить связывание люминесцирующего комплекса с антителами. В качестве таких групп были выбраны амино- и азидогруппа. Синтез и модифицирование фторзамещенных бензойных кислот проводили по схеме:

Рис. 1. Схема модифицирования периферийной части пентафторбензойной кислоты

Промежуточные продукты на каждой стадии синтеза очищали перекристаллизацией, их состав и состав конечных продуктов определяли методами ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР спектроскопии и элементного анализа. Рентгеноструктурный анализ позволил установить структуры EtCarb^4 и EtCarb^3 .

Изучение комплексообразования модифицированных лигандов с ионами РЗЭ проводили на примере КС Eu(III) , Gd(III) , Tb(III) . Синтез проводили по реакциям (1-3).



Состав полученных продуктов приписывали на основании данных элементного и термического анализов, масс-спектропии MALDI и ^{19}F ЯМР спектроскопии. По данным рентгеноструктурного анализа установлено биядерное строение комплексов $\text{Eu}_2(\text{Carb}^1)_6(\text{H}_2\text{O})_9$ и $\text{Eu}_2(\text{Carb}^3)_6(\text{H}_2\text{O})_6$.

Изучение люминесцентных характеристик $\text{Eu(Carb}^{2,3})_3(\text{H}_2\text{O})_x$ (**Eu2**, **Eu3**) проводили в сравнении с $\text{Eu(Carb}^1)_3(\text{H}_2\text{O})_9$ (**Eu1**). При этом оказалось, что в отличие от **Eu1**, проявляющего высокую интенсивность люминесценции, **Eu2** и **Eu3** практически не люминесцируют как при комнатной температуре, так и при $T=77\text{K}$. Мы предположили, что может быть объяснено двумя предположениями:

- 1) понижением энергии триплетного уровня лигандов Carb^2 и Carb^3 по сравнению с Carb^1 , что препятствует переносу энергии на резонансный уровень европия, или
- 2) образованием состояния с переносом заряда, гасящего люминесценцию.

Для проверки этих предположений были изучены люминесцентные характеристики аналогичных комплексов тербия **Tb1**, **Tb2**, **Tb3**. Показано, что гашение люминесценции комплексов тербия не происходит, что противоречит первой причине, так как резонансный уровень тербия располагается выше по энергии, чем европия. В то же время это подтверждает второе предположение, поскольку в комплексах тербия невозможно образование состояния с переносом заряда.

Текущей задачей является проверка возможности избежать гашения люминесценции комплексов европия в ходе последующего связывания лигандов с биомолекулами, включающего реакции в амино- и азидо-группах. Уже проведен синтез калиевой соли кислоты HCarb^4 , представляющей собой продукт click-реакции EtCarb^2 и фенилацетилена с последующим гидролизом, и планируется получение комплекса европия с этой кислотой.

СМЕШАННЫЕ ТЕЛЛУРИДЫ НИКЕЛЯ-ГАЛЛИЯ-ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ СТРУКТУРНОГО ТИПА NiAs

Строганова Е.А., Кузнецов А.Н.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
stroganova_ea@mail.ru*

Соединения с гетерометаллическими связями интересны как с точки зрения необычных кристаллических структур и нетрадиционных способов описания химической связи, так и с точки зрения прикладного применения. Недавно было открыто семейство смешанных теллуридов никеля-галлия $Ni_{3-x}GaTe_2$ [1], в которых связи гетерометаллических связей ограничены теллуром и разделены ван-дер-ваальсовой щелью. Данная работа посвящена изучению внедрения железа в фазы типа $Ni_{3-x}GaTe_2$, определению его характера и концентрационного предела, влиянию железа на кристаллическое строение и магнитные свойства смешанных теллуридов.

Образцы получали методом высокотемпературного ампульного синтеза из простых веществ (750°C – 12 сут., гомогенизация перетирированием, прессование в таблетки, отжиг при 750°C – 7,5 сут.) В качестве методов анализа использовали порошковую дифракцию, локальный рентгеноспектральный анализ и метод Мессбауэровской спектроскопии.

Была синтезирована серия образцов $Ni_{3-x}Fe_xGaTe_2$. По данным РФА было установлено, что образцы с «х» ≤ 0.6 являются однофазными, а образцы с «х» ≥ 0.8 имеют небольшую примесь $Fe_{2.25}Te_2$. Таким образом, было показано, что предел замещения никеля на железо лежит в интервале «х» от 0.6 до 0.8, что соответствует 27-30 % железа. Рентгенограммы всех образцов серии $Ni_{3-x}Fe_xGaTe_2$ были успешно проиндексированы в предположении об изоструктурности теллуридам $Ni_{3-x}GaTe_2$ [1]. Профильный анализ порошкограмм также подтвердил сохранение структурного мотива при замещении.

Для определения локального окружения железа в $Ni_{3-x}Fe_xGaTe_2$, однофазные образцы исследовались с помощью Мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe . Все полученные спектры могут быть описаны тремя дублетами. Это свидетельствует о том, что во всех структурах для железа характерно три варианта координационного окружения, что, учитывая наличие всего трех независимых позиций никеля в структуре, означает частичное замещение никеля на железа в каждой из них. По мере увеличения количества железа интенсивность дублета, который соответствует позиции в ван-дер-ваальсовой щели, возрастает сильнее, чем интенсивность остальных, что дает основания полагать, что замещение носит не чисто статистический характер.

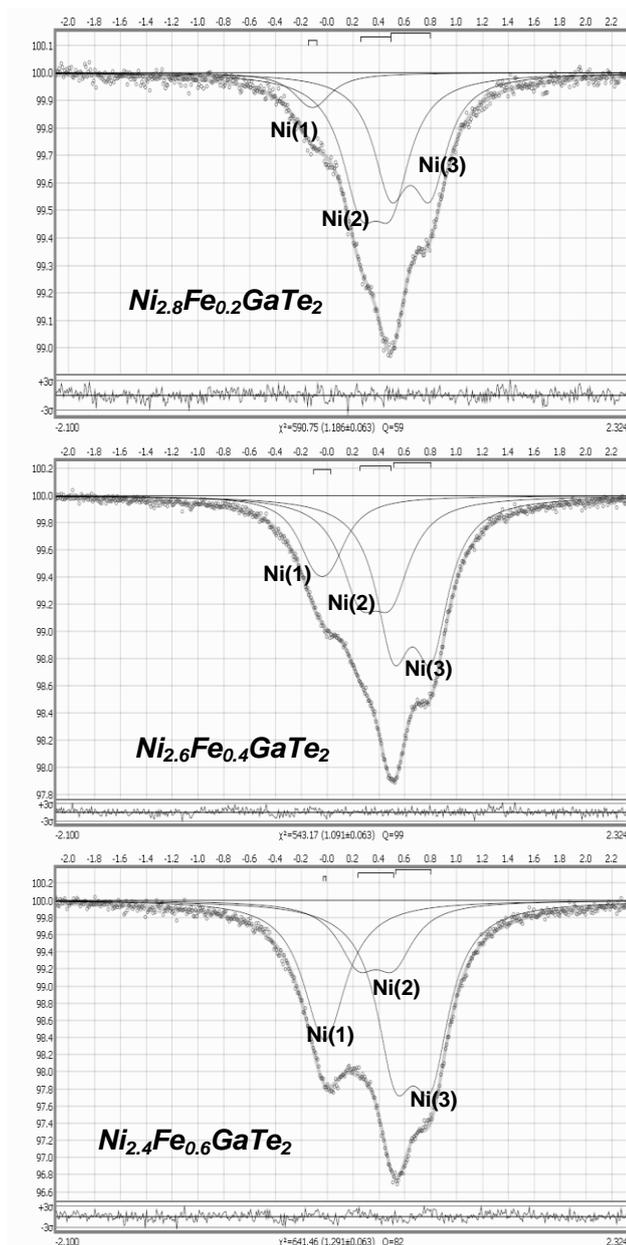


Рис. 1. Мессбауэровские спектры образцов $\text{Ni}_{3-x}\text{Fe}_x\text{GaTe}_2$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$) при 295К.

Измерения зависимости магнитной восприимчивости замещенных образцов от температуры показали, что наблюдается переход от парамагнетизма Паули, характерного для $\text{Ni}_{3-x}\text{GaTe}_2$, к ферромагнетизму, возникновение которого можно связать с упорядоченным расположением железа в структуре.

[1] A.A. Isaeva, O.N. Makarevich, A.N. Kuznetsov, T. Doert, A.M. Abakumov, G. Van Tendeloo. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010 9 (2010) 1395–1404.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант 14-03-31802 и 12-03-00833а).

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ ЛИТИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Суманов В.Д., Дрожжин О.А., Баранов А.Н., Антипов Е.В.

*Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail wertuals@mail.ru*

Одними из наиболее перспективных катодных материалов современных ЛИА считаются фосфаты переходных металлов со структурой оливина; среди них наиболее распространен и изучен LiFePO_4 . Кроме преимуществ перед другими катодными материалами (высокая удельная емкость, стабильность структуры в процессах заряда-разряда) LiFePO_4 обладает и рядом недостатков, наиболее серьезный из которых - невысокий (3.4 В отн. Li/Li^+) рабочий потенциал. С другой стороны, материалы, обладающие более высоким рабочим потенциалом – LiCoPO_4 , LiMnPO_4 , LiNiPO_4 , – на данный момент не используются на практике в связи с низкими значениями удельной емкости и деградацией при многократном заряде-разряде электродов. Получение твердых растворов $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ позволяет совместить повышенный потенциал деинтеркаляции/интеркаляции лития и стабильность циклирования. В настоящей работе изучались некоторые особенности синтеза и электрохимических свойств катодных материалов на основе LiFePO_4 и $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$).

При помощи гидротермального метода был получен ряд образцов LiFePO_4 и твердых растворов $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.5$, $\Delta x = 0.1$). Частицы, полученные гидротермальным методом, представляют собой пластинки с толщиной 50-200 нм. Все образцы охарактеризованы физико-химическими методами исследования (РФА, СЭМ, EDX).

Электрохимические свойства полученных материалов исследовались гальваностатическими и потенциостатическими методами. В диапазоне скоростей циклирования $C/20 \rightarrow 20C$ получены воспроизводимые результаты по емкости материалов, причем на скорости $C/20$ она составляет 80% от теоретической со снижением до 40-45% на скорости $20C$. Кроме того, была исследована возможность устойчивого циклирования на больших скоростях: обнаружено, что снижение разрядной емкости катодного материала после 100 циклов на скорости $10C$ составляет величину от 3 до 5%. С помощью метода прерывистого потенциостатического титрования были исследованы зависимости величин химического коэффициента диффузии Li^+ в зависимости от состава образцов, а также механизм интеркаляции/деинтеркаляции катионов Li^+ .

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО ОКФ КАРБОКСИЛАТ-ИОНАМИ

Тихонов А.А.^{*}, Путляев В.И.^{**}

** Факультет наук о материалах Московского государственного
университета*

имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail

andytikhon94@gmail.com

*** Химический факультет Московского государственного
университета имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

Повреждения и заболевания костных тканей занимают одно из первых мест в мире среди причин временной нетрудоспособности и развития инвалидности. Для восстановления функции костных тканей и соответствующих органов необходимо использовать резорбируемые имплантаты из различных материалов. В качестве таких материалов нами были предложены керамические композиты на основе трехкальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) и пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК). Данные соединения являются продуктами термического разложения слоистых фосфатов кальция: октакальциевого - фосфата $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОКФ) и ОКФ с замещением гидрофосфат-аниона на сукцинат анион.

Целью данной работы является получение и исследование термолиза «интеркалированного» карбоксилат-ионами ОКФ как прекурсора для получения бифазной керамики.

Структура ОКФ состоит из чередующихся слоев, структурно схожих с апатитом и брушитом. Апатитоподобные слои разделены брушитоподобными гидратированными слоями, содержащими молекулы воды. Уникальной особенностью ОКФ является тот факт, что группы $[\text{Ca}-\text{HPO}_4-\text{Ca}]$ в брушитоподобном слое заполняют пространство между апатитоподобными слоями и поэтому могут быть заменены на другие ионы, в частности на остатки дикарбоновых кислот. В ходе нашей работы для получения замещенных карбоксилатами ОКФ мы использовали обработку α -ТКФ в янтарном и цитратном буферных растворах при различных температурах. В зависимости от температуры изменялись условия проведения синтеза (рН, время обработки).

Исследование процесса и полупродуктов термолиза «интеркалированного» ОКФ проводилось методами рентгенофазового анализа (РФА), термического анализа (ТА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Полученные результаты сравнивались с данными для чистого ОКФ. В случае замещенного ОКФ после ступени удаления кристаллизационной воды наблюдается стадия разложения сукцинат-аниона с выделением CO_2 , которая конкурирует со стадией выделения воды из гидрофосфат-аниона. Вследствие этого вода из обычного ОКФ удаляется

быстрее. Данные РЭМ подтверждают предположение о том, что термолиз «интеркалированного» ОКФ происходит медленнее, то есть чистый ОКФ менее устойчив к термическому воздействию. Отмечено, что замещенный ОКФ обладает меньшей пористостью. После ступени удаления воды и CO_2 начинается образование новых фаз с варьируемым соотношением: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ) и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). Методами количественного рентгенофазового анализа было рассчитано соотношение этих фаз и, таким образом, степень замещения $-x$ гидрофосфат-аниона на сукцинат-анион $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2-x}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO})_x(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, «интеркалированный» ОКФ мы получили при гидролизе α -ТКФ в янтарном буфере. При дальнейшем термическом разложении этого «интеркалята» можно получать бифазную керамику различного состава в зависимости от степени замещения гидрофосфат-иона. Контролируя степень замещения в сукцинат-содержащем ОКФ, можно изменять отношение Ca/P, а, следовательно, и резорбируемость получаемой бифазной керамики.

КООРДИНАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ КОБАЛЬТА С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀

Устименко К.А. *, Конарев Д.В. **

* *Факультет фундаментальной физико-химической инженерии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, e-mail 491926011@mail.ru;*

** *Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка.*

В данной работе был проведен синтез координационных соединений фуллерена C₆₀ с кобальтом Co(η^2 -C₆₀)(L)(C₆H₅CN)·C₆H₄Cl₂ (**1,2**) L = 1,2-бис(дифенилфосфино)этан и 1,1-бис(дифенилфосфино)ферроцен [1] и {Co(Ph₃P)(C₆H₅CN)}₂(μ_2 - η^2 , η^2 -C₆₀)₂·2C₆H₄Cl₂ (**3**) [2].

Большинство металлов (Ni, Pt, Pd) образуют координационные комплексы с фуллереном C₆₀ с квази-плоскоквдратным окружением металла и координационным числом 4, например Ni(dppe)(η^2 -C₆₀) [3]. Целью нашей работы было получение координационных комплексов с парамагнитными металлами, например нульвалентным кобальтом, который имеет электронную конфигурацию d⁹, и, соответственно, обладает спином S = 1/2. Однако при проведении синтеза с Co(L)Br₂ по той же методике, что и для других металлов, координационные комплексы не образуются. Оказалось, что для получения комплексов C₆₀ с кобальтом необходимо добавление бензонитрила, который повышает координационное число Co в комплексе до 5 (в **1** и **2**) и 6 (в **3**).

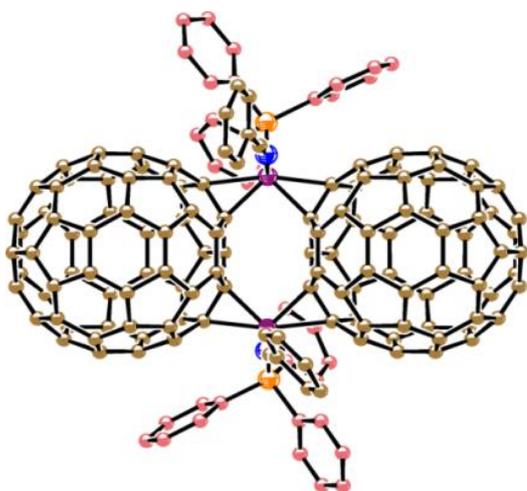


Рис. 1. Вид на структуру комплекса 3.

В исходной смеси Co(L)Br₂, цинковой пыли и фуллерена C₆₀ в *o*-дихлорбензоле в присутствии нескольких капель бензонитрила происходит одновременное восстановление двухвалентного кобальта до нульвалентного состояния и его координация по η^2 -типу на 6-6 связь в молекуле C₆₀ и координация молекулы бензонитрила на Co. Образуются мооядерные комплексы **1** и **2** с координационным окружением кобальта в виде искаженной четырехугольной пирамиды. В спектрах ЭПР обоих комплексов присутствуют интенсивные асимметричные сигналы, характерные для нульвалентного кобальта. Значения эффективных магнитных моментов комплексов **1** и **2** составляют 1.86 и 1.83

μ_B при 300 К и соответствуют низко-спиновому состоянию кобальта Co^0 ($S = 1/2$).

Из тех же исходных соединений только с трифенилфосфином в качестве лиганда (L) образуется димерный комплекс **3** (рис. 1) с окружением кобальта в виде искаженной пятиугольной пирамиды. Согласно оптическим спектрам фуллерены имеют нейтральное состояние в этих димерах. Атомы кобальта имеют спин $S = 1/2$, и связанные через фуллерены, показывают сильное обменное магнитное взаимодействие с $J/k_B = -28.6$ К. Димер имеет термически возбужденное триплетное состояние при 300-60 К, и переходит в диамагнитное синглетное состояние из-за антиферромагнитного упорядочивания спинов ниже 60 К. Теоретические расчеты показывают, что C_{60} может эффективно передавать магнитные взаимодействия между парамагнитными металлами, расположенными на фуллереновом каркасе.

Разработанный подход позволяет использовать различные парамагнитные металлы в синтезе димеров фуллерена с металлическими мостиками. Такие соединения могут быть интересны при создании молекулярных магнитов и материалов, в которых сочетаются проводящие и магнитные свойства.

[1] Dmitri V. Konarev, Salavat S. Khasanov, Sergey I. Troyanov, Yoshiaki Nakano, Kseniya A. Ustimenko, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Rimma N. Lyubovskaya. *Inorganic Chemistry* 52 (2013) 13934 – 13940.

[2] Dmitri V. Konarev, Sergey I. Troyanov, Yoshiaki Nakano, Ksenya A. Ustimenko, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Rimma N. Lyubovskaya. *Organometallics* 32 (2013) 4038–4041.

[3] Balch, A. L.; Olmstead, M. M. *Chemical Reviews* 98 (1998) 2123–2165.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ АНИОН-РАДИКАЛЫ БЕЗМЕТАЛЬНОГО И МЕТАЛЛОФТАЛОЦИАНИНОВ, $\{MPC(3-)\}^{\bullet-}$, ГДЕ $M = Cu^{II}$, Ni^{II} , H_2 , Sn^{II} , Pb^{II} , $Ti^{IV}O$, $V^{IV}O$ И $Sn^{IV}Cl_2$

Фараонов М.А., Конарев Д.В.

*Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия,
e-mail: maksimfaraonov@yandex.ru*

Фталоцианины - обширный класс макрогетероциклических соединений, которые нашли широкое применение в различных областях. Фталоцианины относятся к донорным молекулам. Акцепторные свойства выражены в меньшей степени. Теоретические работы предсказывают возможность существования металлической или даже сверхпроводимости в соединениях на основе отрицательно заряженных фталоцианинов [1].

Анионы фталоцианинов изучаются около 30 лет. Однако структура и свойства анион-радикалов фталоцианинов металлов в твердом виде практически не изучены. Нами развит простой метод получения анион-радикальных солей различных фталоцианинов. В результате, впервые получены монокристаллы солей на основе анион-радикалов металл-содержащих и безметалльных фталоцианинов $\{MPC(3-)\}^{\bullet-}$, где $M = Cu^{II}$, Ni^{II} , H_2 , Sn^{II} , Pb^{II} , $Ti^{IV}O$, $V^{IV}O$ и $Sn^{IV}Cl_2$, с катионами Alk_4N^+ ($Alk =$ Этил-, Пропил-, Бутил-) и PPN^+ (бис(трифенилфосфоранилиден)аммоний) [2,3].

Образование анион-радикалов сопровождается восстановлением макроциклов, что влияет на их структуру, а также оптические и магнитные свойства. Анион-радикалы характеризуются чередованием коротких и длинных связей $C-N_{\text{имин}}$ во фталоцианиновом лиганде вследствие нарушения его ароматичности. В спектрах полученных соединений в видимой и ближней ИК-областях появляется новая интенсивная полоса при 833-1041 нм, а Q-полоса и полоса Core значительно сдвигаются в область больших энергий.

Анион-радикалы с Ni^{II} , Sn^{II} , Pb^{II} , $Ti^{IV}O$ и $Sn^{IV}Cl_2$ содержат один спин $S = 1/2$ на формульную единицу, в то время как $\{Cu^{II}PC(3-)\}^{\bullet-}$ и $\{V^{IV}OPC(3-)\}^{\bullet-}$, содержащие парамагнитные металлы Cu^{II} и $V^{IV}O$, имеют два спина $S = 1/2$. Установлено, что центральный атом сильно влияет на спектры ЭПР анион-радикалов фталоцианинов металлов. Спектры солей на основе анион-радикалов фталоцианинов диамагнитных металлов существенно отличаются от спектра анион-радикала безметалльного фталоцианина $\{H_2PC(3-)\}^{\bullet-}$. Вместо узкого сигнала, характерного для $\{H_2PC(3-)\}^{\bullet-}$ (ширина линии до 0.24 мТл и температурно-независимый g-фактор около 2.003), представлен широкий сигнал ЭПР (ширина линии 2-

70 мТл), g -фактор которого, сильно зависит от температуры. Такие изменения, вероятно, связаны с внутримолекулярными взаимодействиями из-за переноса электронной плотности на атом металла и образования примеси анионов с парамагнитными металлами $\{M^I Pc(2-)\}^-$, где $M = Ni, Sn, Pb, TiO$ и $SnCl_2$.

Соли в основном имеют слоистую структуру, в которой макроциклы практически изолированы. Анион-радикалы $\{Ti^{IV}OPc(3-)\}^{\bullet-}$ и $\{V^{IV}OPc(3-)\}^{\bullet-}$ склонны к формированию димеров с π - π -взаимодействиями. Произведен расчет интегралов перекрывания, который указывает на сильные взаимодействия внутри димера и слабые между ними. Структура комплекса $(PPN^+)\{Sn^{IV}Pc(3-)Cl_2\}^{\bullet-}$ содержит цепочки из анион-радикалов с π - π -взаимодействиями. Расчет интегралов перекрывания указывает на сильные НОМО-НОМО и очень слабые SOMO-SOMO взаимодействия, что, вероятно, препятствует реализации металлической проводимости в этом соединении.

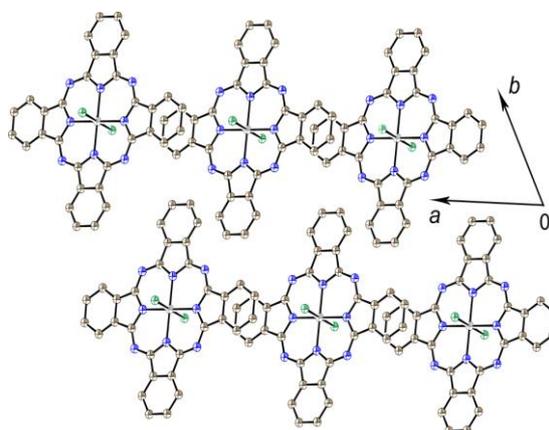


Рис. 1. Кристаллическая структура фталоцианинового слоя в комплексе $(PPN^+)\{Sn^{IV}Pc(3-)Cl_2\}^{\bullet-}$.

Разработанный подход позволяет получать кристаллы комплексов с анион-радикалами фталоцианинов с различными катионами, что может быть использовано для синтеза магнитных и проводящих соединений на основе восстановленных фталоцианинов металлов.

[1] Erio Tosatti, Michele Fabrizio, Jaroslav Tóbič, Giuseppe E. Santoro. *Physical Review Letters* 93 (2004) 117002.

[2] Dmitri V. Konarev, Alexey V. Kuzmin, Maxim A. Faraonov, Manabu Ishikawa, Salavat S. Khasanov, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Rimma N. Lyubovskaya. *Chemistry - A European Journal*, 2014, in press.

[3] Dmitri V. Konarev, Sergey I. Troyanov, Manabu Ishikawa, Akihiro Otsuka, Hideki Yamochi, Gunzi Saito, and Rimma N. Lyubovskaya. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2014, in press.

МЕССБАУЭРОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ЯДРАХ ^{57}Fe ГЕЛИКОИДАЛЬНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{Ba}_3\text{MFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ЛАНГАСИТА

Федорова Д.М., Замуруева Л.С., Глазкова Я.С., Соболев А.В., Пресняков И.А.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail dina1309@yandex.ru*

В настоящей работе представлены результаты мессбауэровского исследования магнитной и локальной кристаллографической структуры лангаситов $\text{Ba}_3\text{MFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$), в которой парамагнитные катионы железа занимают единственный тип позиций в кислородных тетраэдрах.

Мессбауэровские спектры ^{57}Fe , измеренные в парамагнитной области температур ($T_{\text{изм}} > T_{\text{N}}$) (рис. 1) представляют собой единственный разрешенный дублет с высоким значением квадрупольного расщепления ($\Delta \approx 1.30$ мм/с), свидетельствующем о высокой степени искажения ближайшего окружения атомов железа, и химическим сдвигом ($\delta \approx 0.24$ мм/с), позволяющим однозначно определить степень окисления катионов железа как “+3”. Для объяснения столь высоких значений квадрупольных расщеплений были использованы структурные данные для теоретических расчетов параметров градиента электрического поля (ГЭП) на ядрах ^{57}Fe . Проведенные расчеты показали, что помимо обычно преобладающего в случае оксидных фаз Fe^{3+} монопольного вклада (V_{ij}^{mon}), большой вес имеет также дипольный вклад (V_{ij}^{dip}), параметрически зависящий от поляризуемости ионов кислорода (α_{O}):

$$V_{ij} = (1 - \gamma_{\infty}) \{ V_{zz}^{\text{mon}} + V_{zz}^{\text{dip}} \}, \quad (1)$$

где $\gamma_{\infty} = -9.1$ – фактор антиэкранирования Штернхеймера. Наилучшего согласия теоретического и экспериментального значений Δ удается достичь для поляризуемости анионов кислорода $\alpha_{\text{O}} \approx 0.9 \text{ \AA}^3$ (формальных зарядах $Z_{\text{Ba}} = +2$, $Z_{\text{O}} = -2$, $Z_{\text{M}} = +5$, $Z_{\text{Fe}} = +3$). Полученное высокое значение α_{O} согласуется с данными для других оксидов со схожей слоистой структурой [1]. Согласно проведенным расчетам было показано, в частности, что главная компонента тензора ГЭП $V_{zz} (< 0)$ не совпадает ни с одной из кристаллографических осей и образует угол с гексагональной плоскостью, равный $\sim 50^\circ$.

Результаты этих расчетов были использованы для интерпретации сложных магнитных спектров (рис. 1), представляющих асимметричную зеемановскую сверхтонкую структуру, характерную для магнитных систем с пространственно модулированным неколлинеарным спиновым упорядочением. Показано, что сверхтонкое поле H_{hf} проявляет

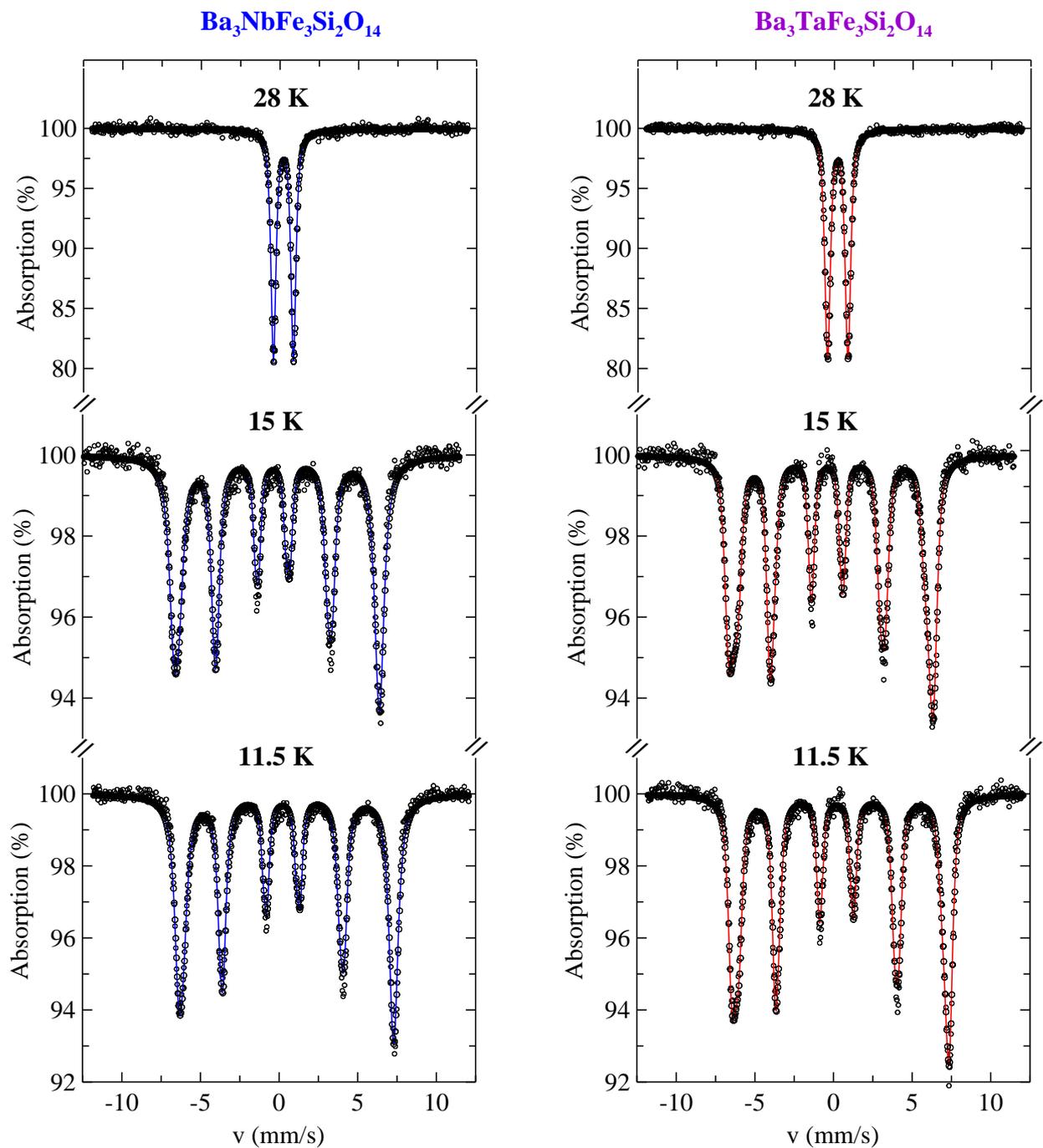


Рис.1. Мессбауэровские спектры ^{57}Fe образцов $\text{Ba}_3M\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}$), измеренные при различных температурах.

существенную анизотропию $H_{\text{hf}}(\vartheta)$ (ϑ - полярный угол между направлениями спинов ионов Fe^{3+} и главной компонентой тензора ГЭП).

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 14-03-00768.

[1] V. S. Rusakov, I. A. Presnyakov, A. V. Sobolev, A. M. Gapochka, M. E. Matsnev, A. A. Belik. *JETP Letters* 98(9) (2013) 544-550.

СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И МЕЖАТОМНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ЛЕГИРОВАННОМ ГАЛЛАТЕ ЛАНТАНА

Федорцов А.И. , Королев Д.А.

*Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Россия
email: fedortsovai@gmail.com*

Легированный галлат лантана может выступать в качестве ионного и/или электронно-ионного проводника, показывающего высокие величины проводимости, в следствие этого, он является перспективной матрицей для твердооксидных топливных элементов. Обладая перовскитоподобной структурой, LaGaO_3 позволяет проводить гомо- и/или гетеровалентное замещение атомов галлия и лантана в широком концентрационном диапазоне.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния количества легирующих добавок (Sr, Mg) на валентное состояние атомов железа и характер межатомных взаимодействий. Исследованы магнитные и структурные характеристики галлата лантана, легированного железом, стронцием и магнием в широком диапазоне концентраций.

Объектами исследования данной работы являются две системы твердых растворов на основе галлата лантана следующих составов: $\text{LaFe}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_3$ и $\text{La}_{1-0.2x}\text{Sr}_{0.2x}\text{Fe}_x\text{Mg}_{0.2x}\text{Ga}_{1-1.2x}\text{O}_{3-\delta}$ с диапазоном концентраций $x = 0.01 - 0.10$. Твердые растворы были получены керамическим методом и являются однофазными по данным рентгенофазового анализа и имеют ромбическую сингонию (пр.гр. $Pbnm$). Полученная зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации легирующих добавок подчиняется закону Vegarda. В интервале температур от 77 – 400 К по методу Фарадея измерена магнитная восприимчивость полученных образцов, определены значения величин парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости и эффективного магнитного момента в зависимости от концентрации железа в твердых растворах. Получена зависимость эффективного магнитного момента от температуры при бесконечном разбавлении (рис. 1), которая дает аномально высокое значение магнитных моментов 7 – 8 и 9 – 10 μB (много выше чистоспинового значения момента одиночных атомов Fe^{3+} , равного 5.9 μB), что свидетельствует в пользу наличия высоконуклеарных кластеров из атомов железа.

Измеренные спектры ЯГР свидетельствуют, что железо находится в трехвалентном состоянии для обеих систем. В них также наблюдается сигнал

в той области значений химических сдвигов, которые могут свидетельствовать о наличии высоконуклеарных кластеров.

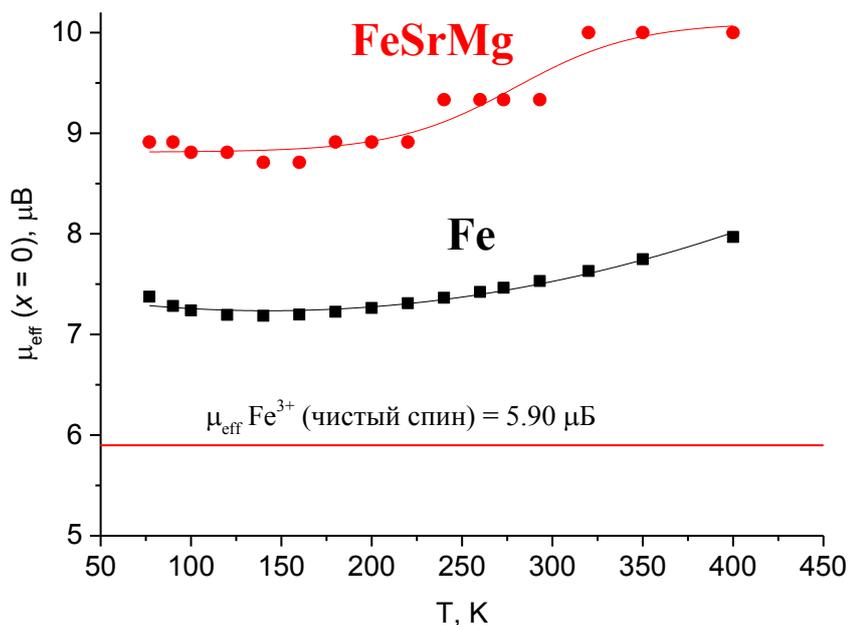


Рис. 1. Зависимость эффективного магнитного момента при бесконечном разбавлении от температуры.

В работе проводится корреляция между химическим составом твердых растворов и их физическими свойствами, рассматриваются модельные представления, объясняющие нетипичное поведение систем в магнитном поле.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВАЛЕНТНЫХ УСИЛИЙ СВЯЗИ ДЛЯ АНАЛИЗА ДИФФУЗИИ ИОНОВ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Федотов С.С.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия,
e-mail: fedotov.msu@gmail.com*

В последнее время все бóльшую популярность набирают методы, позволяющие в автоматическом режиме быстро и эффективно обрабатывать и анализировать значительные массивы структурных данных.

Метод валентных усилий связи (ВУС, bond valence sum, BVS) исторически получил широкое распространение, как простой критерий правильности решения или уточнения кристаллических структур неорганических соединений [1]. Компьютерная реализация данного метода впоследствии открыла новые возможности, в частности, для анализа диффузии и прямой визуализации путей миграции ионов [2,3,4].

Цель данной работы – исследование диффузии в электродных материалах для металл-ионных материалов методами BVSM (bond valence sum map) и BVEL (bond valence energy landscape) с помощью программы 3DBVSMAPPER [4].

В работе проведен анализ диффузии ионов Li^+ и Na^+ в слоистых оксидах состава AMO_2 ($A = \text{Li}, \text{Na}; M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Nb}$) и сложных фторидофосфатах с общей формулой $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}; M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$). Для всех исследованных соединений построены карты распределения значений ВУС. Установлена топология путей миграции ионов Li^+ и Na^+ (рис. 1) [5]. На примере различных кристаллических модификаций для $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$ ($x = 0.0; 1.0$) показана взаимосвязь координационного окружения ионов натрия и размерности каркаса с характером диффузии и, как следствие, электрохимическими свойствами электродного материала.

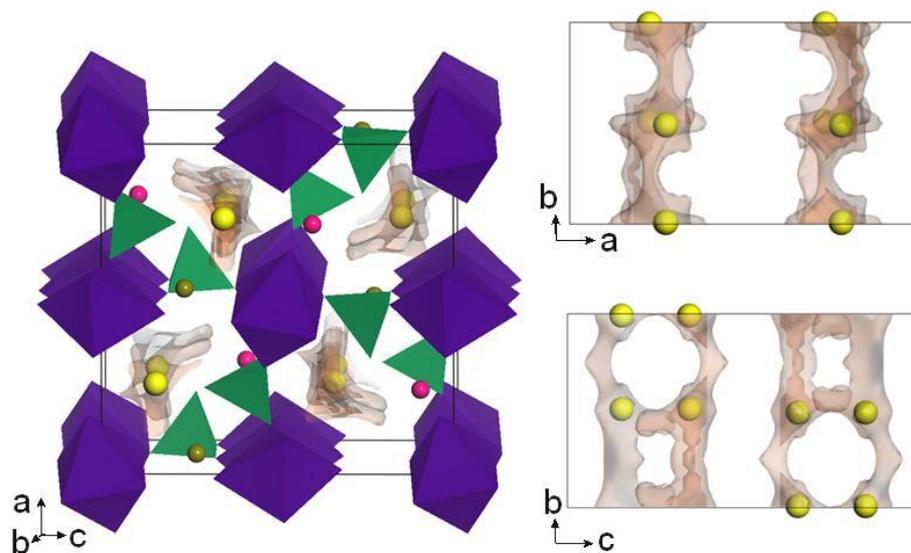


Рис. 1. Визуализация путей диффузии ионов Na^+ в $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ методом BVEL. Желтыми и красными сферами обозначены атомы Na и Li соответственно. Октаэдры FeO_4F_2 отмечены фиолетовым цветом, тетраэдры PO_4 – зеленым.

- [1] Brown, I. D. *Chem. Reviews* 109 (2009) 6858–6919.
- [2] Adams, S., Rao, R. P. *Phys. Status Solidi A* 208 (2011) 1746–1753.
- [3] Avdeev, M., Sale, M., Adams, S., Rao, R. *Solid State Ionics* 225 (2012) 43–46.
- [4] Sale, M., Avdeev, M. *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 1054–1056.
- [5] Antipov, E.V., Khasanova N.R., Fedotov S.S. (2014), *submitted*.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ВЕЩЕСТВ СО СТРУКТУРОЙ, ПРОИЗВОДНОЙ ОТ ФЛЮОРИТА, ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

Чепииков В.Н.

*Факультет Наук о Материалах Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail: sev1990@yandex.ru*

Данная работа посвящена получению гетероструктур, имеющих в своем составе биаксиально текстурированные слои со структурой, производной от флюорита. В этом исследовании рассматриваются оксид иттрия и диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ). Y_2O_3 имеет структуру биксбиита и параметр кубической элементарной ячейки 10,604 Å. YSZ представляет собой оксид циркония, кубическая фаза которого, имеющая структуру флюорита, стабилизирована добавлением порядка 15 атомных процентов оксида иттрия и характеризуется параметром элементарной ячейки 5,14 Å. Вышеперечисленные слои осаждались, как по отдельности, так и один вслед за другим на поверхность различных гибких длинномерных подложек на основе металлических лент.

При получении пленок Y_2O_3 и YSZ особое внимание уделялось достижению их биаксиальной текстуры. Формирование текстуры велось за счет использования текстурированных подложек и подбора условий эпитаксиального роста. Важность текстуры в пленках оксида иттрия и оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, обусловлена планами их применения в качестве подложек для последующего эпитаксиального роста на их поверхности пленок, которые для выполнения своих задач обязательно должны быть биаксиально текстурированными. В качестве последующих слоев в первую очередь рассматриваются иттрий-бариевый купрат, широко применяемый в ВТСП-проводах второго поколения сверхпроводник, и кремний, используемый в солнечных батареях.

В случае ВТСП-лент текстура осаждаемого поверх оксида иттрия слоя $YBa_2Cu_3O_7$ необходима для получения высокой плотности критического тока. В случае солнечных батарей поверх Y_2O_3 осаждают слой кремния, текстура в котором требуется для снижения удельного сопротивления кремния, на которое огромное влияние оказывают высокоугловые межзеренные границы, а снижение сопротивления, в свою очередь, значительно повышает КПД солнечной батареи.

Также проводятся исследования возможности стабилизации диоксида ванадия, обладающего переходом диэлектрик-металл, за счет эффекта

эпитаксиальной стабилизации при его осаждении на поверхность Y_2O_3 или YSZ. Целью осаждения данного слоя на длинномерные подложки является отработка технологии его массового получения для дальнейшего применения в различных устройствах.

При осаждении кремния проводилось формирование гетероструктуры Si/ Y_2O_3 /YSZ/MgO/Ni, где под MgO/Ni подразумеваются либо текстурированная методом прокатки лента из никелевого сплава с эпитаксиальным слоем оксида магния, либо текстурированный за счет осаждения со вспомогательным ионным пучком оксид магния на поверхности поликристаллической ленты из хастеллоя. В каждом из случаев выбор оксида иттрия связан с малым (около 2,4%) рассогласованием параметров кристаллической решетки Y_2O_3 и Si. YSZ облегчал эпитаксиальный переход между оксидом магния и оксидом иттрия. После подбора условий получения каждого из слоев были получены текстурированные пленки кремния, практически не имеющие примеси силицида никеля, что позволяет рассчитывать на дальнейшее их применение в солнечных батареях.

При получении гетероструктур с участием ВТСП рассматривались различные варианты. В качестве одного из них выступал $YBa_2Cu_3O_7/Y_2O_3/YSZ/MgO/Ni$ также с использованием лент и MgO двух вышеописанных вариантов происхождения. Значительное уменьшение рассогласования параметров ВТСП - буферный слой при переходе от оксида магния к оксиду иттрия позволило значительно усилить текстуру в плоскости подложки и достичь критических плотностей тока, позволяющих рассчитывать на дальнейшее практическое применение описанной системы.

При получении гетероструктур $YBa_2Cu_3O_7/Y_2O_3/La_2Zr_2O_7/Ni$ и $YBa_2Cu_3O_7/Y_2O_3/LaMnO_3/MgO/Ni$ ставилась задача повышения рассогласования параметров элементарных ячеек между ВТСП и завершающим буферным слоем за счет введения оксида иттрия (с 1% и 2,6% до 2,75%, соответственно). Согласно литературным данным [1], умеренное увеличение рассогласования параметров ВТСП и подложки способствует улучшению текстуры ВТСП вне плоскости подложки за счет подавления роста а-ориентированных зерен. Данный эффект действительно был зафиксирован в случае $YBa_2Cu_3O_7/Y_2O_3/La_2Zr_2O_7/Ni$ и позволил увеличить критическую плотность тока на 40%.

[1] S. Miyazawa, M. Mukaida. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 4521-4528.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ФТОРИДОВ M_2YbF_7 и $M_4Yb_3F_{17}$ ($M = Ca, Sr, Ba$) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

Фатула Е.Р., Чиков Н.П., Фёдорова А.А., Морозов И.В.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail uji-f@yandex.ru*

Неорганические фториды металлов находят разнообразное применение (в металлургии, в изотопном разделении, в электронике, в катализе и т.д.) благодаря своим уникальным свойствам. Существуют различные способы получения сложных фторидов металлов. Классическим методом является твердофазный синтез, однако он имеет несколько серьезных недостатков, наиболее важным из которых является высокая температура синтеза и, как следствие, протекание процесса пирогидролиза [1].

В данной работе предложен метод синтеза сложных фторидов металлов с использованием бета-циклодекстрина. Этим методом получены сложные фториды состава M_2YbF_7 и $M_4Yb_3F_{17}$ ($M=Ca, Sr, Ba$). В качестве исходных веществ были использованы предварительно полученные гидраты трифторацетатов металлов, состав которых был определен титрованием раствором ЭДТА в присутствии эриохрома черного Т (для $M=Ca, Sr, Ba$) и ксиленолового оранжевого (для $M=Yb$). Образцы фторидов металлов получены термическим разложением смесей гидратов трифторацетатов соответствующих металлов с добавлением и без добавления бета-циклодекстрина.

Согласно результатам термического анализа гидраты трифторацетатов кальция, стронция, бария и иттербия разлагаются в близком температурном интервале, что могло бы способствовать образованию сложных фторидов при их совместном разложении. Однако как показали результаты рентгенофазового анализа (РФА), образцы, полученные без добавления бета-циклодекстрина, состоят из смеси простых фторидов металлов (рис. 1). В то же время в присутствии бета-циклодекстрина были получены флюоритоподобные однофазные образцы.

Образцы с мольным соотношением $M:Yb=2:1$ ($M = Ca, Sr$) были изучены методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Согласно полученным результатам, сложные фториды, синтезированные с использованием бета-циклодекстрина, представляют собой однофазные образцы с гомогенным распределением атомов металлов. В то же время образцы, полученные без использования бета-циклодекстрина, имеют неоднородное распределение атомов металлов по поверхности. Таким образом, метод РСМА подтвердил двухфазный состав образцов, при синтезе которых не использовался бета-циклодекстрин (CaF_2+YbF_3 ,

SrF₂+YbF₃) и однофазность образцов, полученных с использованием бета-циклодекстрина (Ca₂YbF₇, Sr₂YbF₇). Данные результаты хорошо согласуются с результатами РФА.

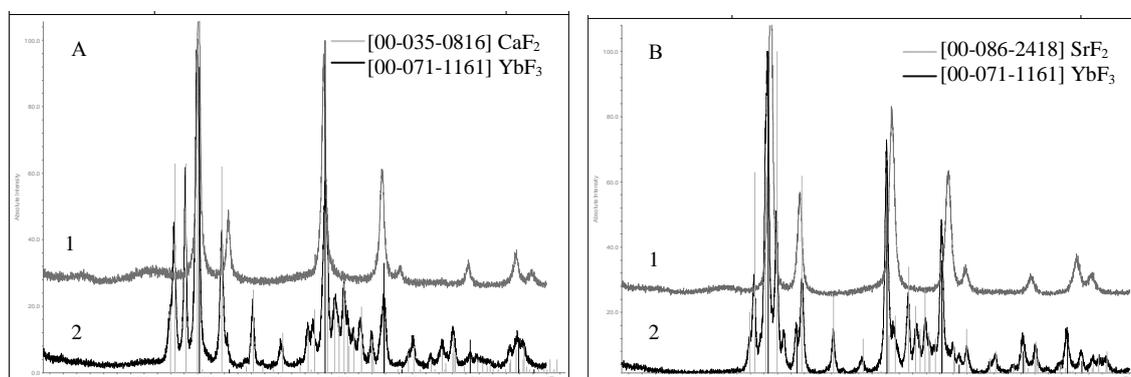


Рис. 1. Рентгенограммы образцов фторидов металлов с мольным соотношением M:Yb=2:1 (M = Ca (A), M = Sr (B)), полученных с использованием бета-циклодекстрина (1) и без его добавления (2). Для сравнения приведены линии порошкограмм CaF₂, SrF₂, YbF₃ из базы [2].

Для полученных однофазных образцов методом индиферирования были определены параметры элементарной ячейки, приведенные в таблице 1. Изменение параметра элементарной ячейки свидетельствует об образовании неупорядоченных флюоритоподобных фаз.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки образцов.

Вещество	$a, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$
CaF ₂ [00-035-0816] [2]	5,4630	163,00
SrF ₂ [00-086-2418] [2]	5,7940	194,50
Ca ₂ YbF ₇	5,4906	165,23
Ca ₄ Yb ₃ F ₇	5,5007	166,44
Sr ₂ YbF ₇	5,7057	185,75
Sr ₄ Yb ₃ F ₇	5,6876	183,99

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-03-01032). В ходе работы использовалось оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы выражают благодарность к.х.н. Шаталовой Т.Б. за проведение термического анализа; Филипповой Т.В. за проведение РФА; Верченко В.Ю. за проведение РСМА.

[1] Sobolev B.P. *The Rare Earth Trifluorides. Part 1 (2000), Part 2 (2001)*.

[2] WinXPOW Search, Version 2.11.0 (23-Mar-2009).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ФОСФАТА ЛИТИЯ-ХРОМА С ЗАМЕЩЕНИЕМ Cr НА Mn.

Чумакова В.Т.

*Факультет наук о материалах Московского государственного
университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail
valentina.chum@yandex.ru*

В настоящее время в качестве материалов для аккумуляторных и сенсорных применений интерес представляют твердые электролиты на основе двойных фосфатов двух близких структурных типов: NASICON и β - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В их структурах катионы M^+ перемещаются по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса $(M^{n+}_2(\text{ЭO}_4^{m-})_3)^{2n-3m}_\infty$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$), образованного октаэдрами $M\text{O}_6$ и тетраэдрами ЭO_4 . Один из подходов к улучшению функциональных свойств исследуемых фаз заключается в частичном изо- или гетеровалентном замещении в катионной и/или анионной части, чтобы влиять на физические характеристики, а также стабилизировать высокотемпературные модификации при комнатной температуре, что может способствовать росту ионной проводимости.

Объекты исследования получили твердофазным методом и методом «self-combustion» в случае $(\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3)$ и $(\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3)$ соответственно. В качестве исходных соединений использовали: $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, MnO_2 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, квалификации не ниже ч.д.а. В твердофазном методе синтеза стехиометрические смеси реагентов перетирали под слоем ацетона, затем высушивали на воздухе. В методе «self-combustion» Li_2CO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворили в избытке концентрированной HNO_3 , затем добавили трехкратный избыток лимонной кислоты относительно Cr. К полученному раствору прибавляли раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и нагревали на магнитной мешалке до воспламенения реакционной смеси и образования порошка промежуточного продукта. Отжиг проводили на воздухе в алундовых тиглях в муфельной печи при температурах $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ($\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ ($n=2-3$, $x=0,2$)), $600^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ ($\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ ($n=2$, $x=0,4-1$)) и 1000°C ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$).

По результатам рентгенофазового анализа (РФА) образец $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ после отжига 1000°C был полностью однофазным и соответствовал целевой фазе. Однофазные образцы $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ были получены при температуре отжига 600°C и

соответствовали целевой фазе типа $\beta\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Все образцы с большими степенями замещения ($\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{2+}_x(\text{PO}_4)_3$, $x=0,4-1$) были неоднородными.

Для измерения электрофизических свойств однофазных образцов на их основе получили керамику методом холодного прессования с последующим отжигом при температурах синтеза. В качестве связующего в процессе прессования использовали поливиниловый спирт. Плотность полученной керамики составила 92–95% от рентгенографической. Проводимость образцов, полученных при температуре спекания 600 °С, составила $1 \cdot 10^{-7}$ См/см ($\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$) и $2 \cdot 10^{-7}$ См/см ($\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$) при комнатной температуре. У образца $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного методом «self-combustion» она составила $1 \cdot 10^{-7}$ См/см, что весьма хорошо согласуется с известным из [1] значением $1,2 \cdot 10^{-7}$ См/см. С повышением температуры по ходу измерения проводимость всех образцов увеличивается. В случае керамики $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ спеченной при 1000 °С по мере повышения температуры измерения исчезает вклад межзеренных границ. Для исследованных керамик была выявлена аррениусовская зависимость проводимости. В случае $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ при температуре спекания 600 °С энергия активации составила 0,91 эВ, а при температуре спекания 1000 °С – 1,14 эВ (у исходной фазы при температуре спекания 1000 °С она составила 1,19 эВ). В случае $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ при температуре спекания 600 °С энергия активации составила 0,71 эВ. У $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ при температурах спекания 1000 °С и 1200 °С на температурной зависимости удельной проводимости наблюдаются изломы при 100-200 °С, связанные с фазовыми, что также хорошо согласуется с литературными данными.

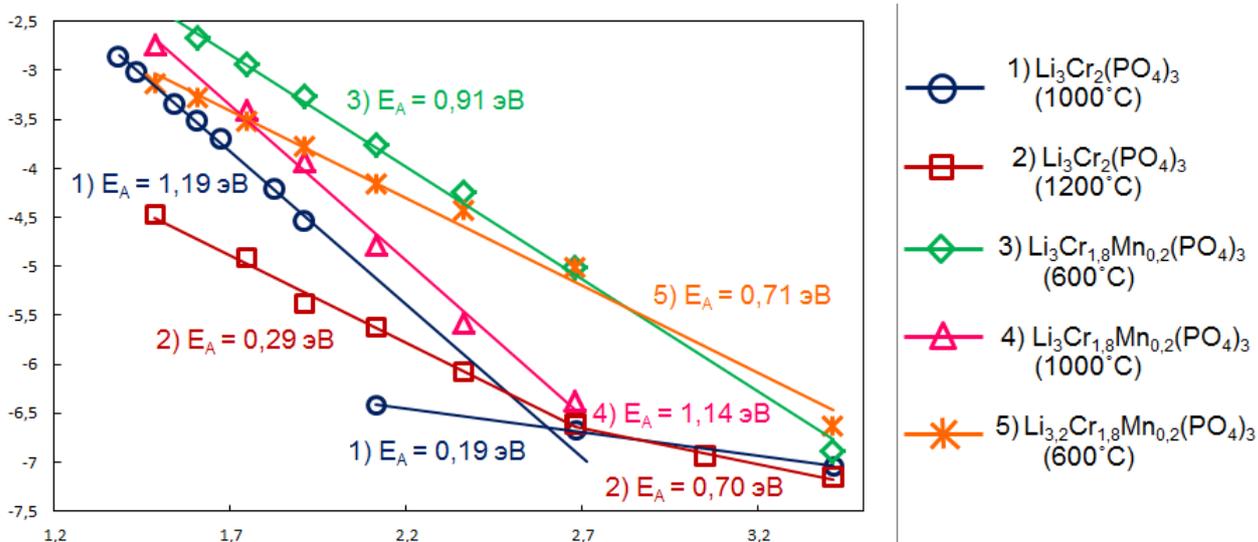


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости образцов

[1] A.B. Vykov, A.P. Chirkin, L.N. Demyanets, et al. *Solid State Ionics* 38 (1990) 31-52.

КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ФЕНИЛТЕЛЛУРИДНЫМИ ЛИГАНДАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЯ

Шаповалов С.С., Скабицкий И.В., Пасынский А.А., Тихонова О.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, 119991, Ленинский проспект, 31, Москва, Россия, e-mail
schss@yandex.ru*

Возможность комбинировать в одном кластере разные переходные и непереходные элементы в строгом заданном соотношении важна с точки зрения использования гетерометаллических комплексов как прекурсоров неорганических материалов.

Нагреванием $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**Ia**) с Te_2Ph_2 в бензоле без кипячения получено темно-зеленое масло комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIa**), который при реакции с $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ в MeCN дает коричневые кристаллы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PF}_6$ (**IIIa**). Также при нагревании $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**Ib**) с Te_2Ph_2 в бензоле без кипячения были получены темно-зеленые кристаллы $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**).

Реакцией $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**) с PPh_3 в толуоле при кипячении получены коричневые кристаллы комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{TePh}$ (**IV**), который при обработке $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ в MeCN дает $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{TePh}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})]\text{PF}_6$ (**IIIb**).

При длительном кипячении **IIa** и **IIb** в гептане, а также при фотохимической реакции соединений **Ia** и **Ib** с Te_2Ph_2 в бензоле были получены комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2$ (**Va**) и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})\text{TePh}]_2$ (**Vb**), которые затем были окислены $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]\text{PF}_6$ с образованием соединений $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{TePh}]_2]\text{PF}_6$ (**VIa**) и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{TePh})_2]\text{PF}_6$ (**VIb**).

При окислении $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**) гексафторфосфатом и тетрафторборатом феррициния были получены соединения $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{TePh}]\text{PF}_6$ (**VIIa**) и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2\text{TePh}]\text{BF}_4$ (**VIIb**) соответственно, которые затем при реакции с Me_3NO и еще одним эквивалентом $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{TePh}$ (**IIb**) в хлористом метиле дали трехъядерные комплексы $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})](\text{TePh})_2]\text{PF}_6$ (**VIIIa**) и $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})](\text{TePh})_2]\text{BF}_4$ (**VIIIb**).

При взаимодействии $[(\text{сумен})\text{RuCl}_2]_2$ с KI в ацетоне образуется димерный комплекс $[(\text{сумен})\text{RuI}_2]_2$ (IX), который легко экстрагируется хлористым метиленом. Дальнейшее добавление раствора комплекса IIb в CH_2Cl_2 приводит к образованию комплекса $(\text{сумен})\text{RuI}_2(\mu\text{-TePh})\text{CpFe}(\text{CO})_2$ (X).

При обработке IX в ацетоне фенилтеллуриодидом, полученного при взаимодействии дифенилдителлура и I_2 , получается комплекс $(\text{сумен})\text{RuI}_2(\text{ITePh})$ (XI).

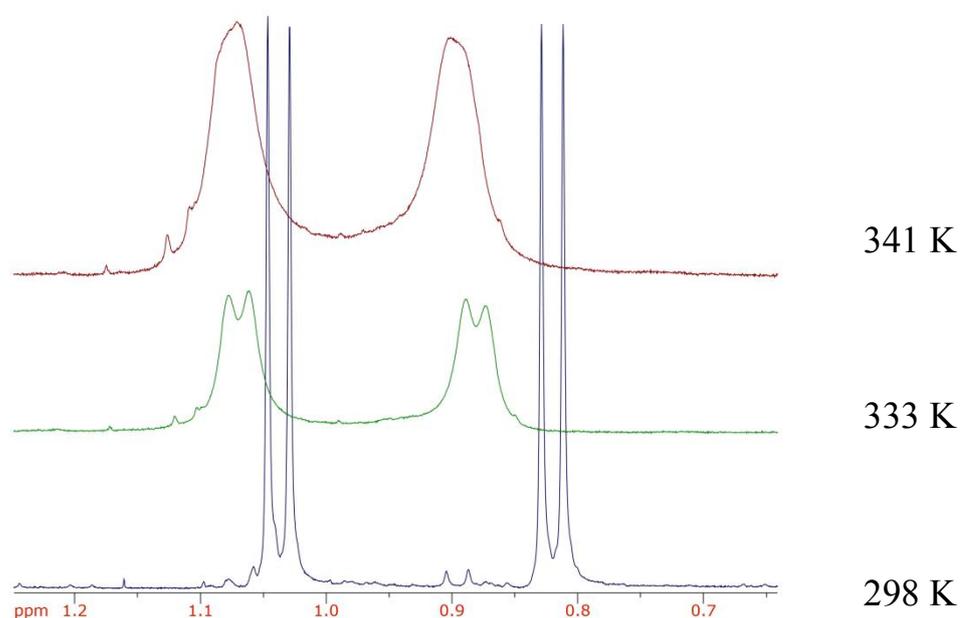


Рис. 1. Зависимость положения метильных протонов в изопротильной группе в спектре ^1H ЯМР комплекса XI от температуры.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 12-03-0086, 12-03-33101), Отделения ОХНМ (грант ОХ 1.3), Президиума РАН (грант 8П23).

СИНТЕЗ ЗАЩИТНОЙ ОБОЛОЧКИ ДЛЯ КАТОДА



Шевцов А.О.

College de France, 11 Place Marcelin Berthelon, 75005, Paris, France
Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail:
andrey.shevtsov@icr.chem.msu.ru

На сегодняшний день слоистые оксиды никеля, марганца и кобальта, обогащенные литием, представляют особый интерес в линейке катодных материалов для литий – ионных аккумуляторов. Дело в том, что эти катионы позволяют получить материалы с высокой энергетической плотностью.

Оксид $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.64}\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1.2}\text{NMC}$) обладает удельной емкостью, почти вдвое превышающей традиционно используемые катодные материалы (280 мАч/г vs 150 мАч/г для LiCoO_2 [1]), имея при этом рабочий потенциал 4,8 В относительно Li/Li^+ . Одной из вероятных причин увеличенной удельной емкости – возможность образования пероксидных и супероксидных группировок во время заряда $\text{Li}_{1.2}\text{NMC}$ [2], чему способствует его строение. Наличие избытка ионов Li^+ в составе оксида, приводит к их частичному внедрению в слой MO_2 ($\text{M}=\text{3d}$ -металл) с образованием литиевой сверхструктуры в форме пчелиных сот. К сожалению, именно эта особенность данного материала приводит к ряду проблем во время циклов заряда-разряда (падение потенциала и удельной ёмкости с выделением кислорода, а также взаимодействие заряженного материала с электролитом).

Для решения данных проблем было предложено получить материал с «защитным слоем» типа «ядро-оболочка». Эффективность данной стратегии уже была доказана для катодных слоистых оксидов, содержащих ионы никеля, кобальта и марганца [3]. Синтез «защитной оболочки» проводился в два этапа: осаждение гидроксида на ядро, с его последующим отжигом. В данной работе была предпринята попытка осуществить первый этап синтеза «защитного слоя» для оксида $\text{Li}_{1.2}\text{NMC}$.

Нами был разработан синтез гидроксидной оболочки в гидротермальных условиях с использованием микроволновой печи, Anton Paar. Предварительно были определены условия совместного осаждения катионов защитного слоя в растворе (рисунок 1). Было установлено, что при $\text{pH}<10,5$ осаждение гидроксидов не происходит несмотря на термодинамическую возможность подобных процессов. При $\text{pH}>11$ катионы самопроизвольного выпадали в осадок без предварительной активации, в этом случае частицы ядро-оболочка не могли быть получены.

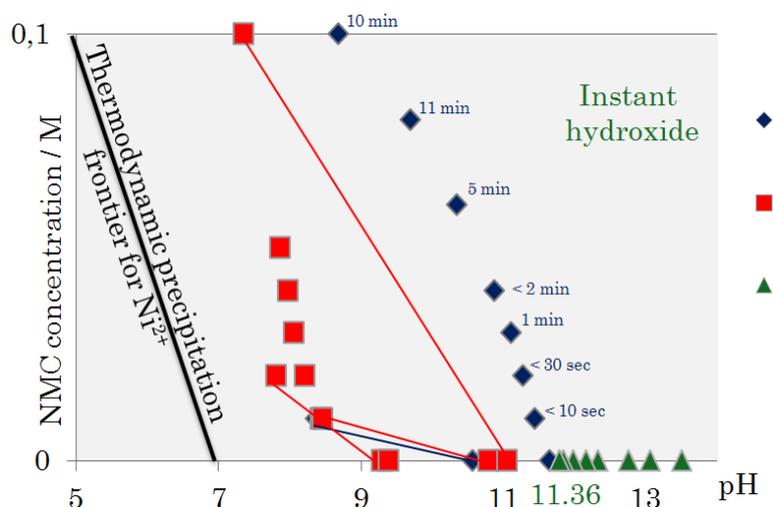


Рис. 1. Различные зоны стабильности оболочки в растворе: квадраты – медленное осаждение, ромбы – осаждение во времени, треугольники – мгновенное осаждение.

Синтез был проведен нагреванием в течение минуты до 100°C и выдержкой на этой температуре в течение 10 минут. В результате были получены частицы с гидроксидной оболочкой вокруг ядра, которые были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 2). Химический состав «защитного слоя» был подтвержден методом ЛРСА. Полученные данные свидетельствовали о том, что основное осаждение происходит вне ядра, что показывает необходимость дальнейшей оптимизации метода.

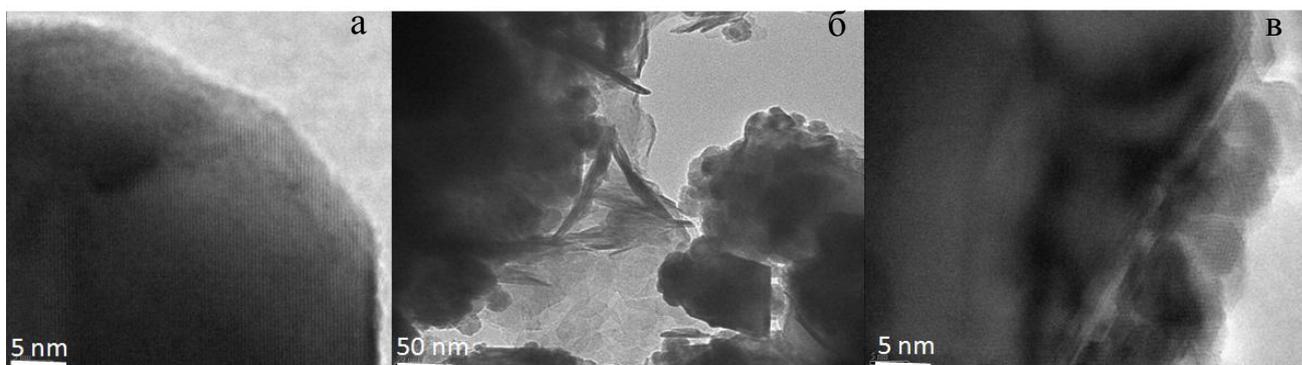


Рис. 2. ПЭМ: а - ядра $\text{Li}_{1,2}\text{NMC}$; б и в - ядра-оболочки.

- [1] J. Cho, P.G. Bruce et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 994-1024.
- [2] M. Sathiya, J.M. Tarascon et al. *Nature Materials* 12 (2013) 827-835.
- [3] Yang-Kook Sun et al. *Nature Materials* 8(8) 320-324.

СИНТЕЗ LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРНЫХ МЕТОДОВ

Яковлев П.П., Кан А.С., Татаренцева А.А.

Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия, e-mail pashayakovlev93@gmail.com; lintu-bird@mail.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы являются одними из самых востребованных источников тока. В качестве катодных материалов для данных аккумуляторов используются сложные фосфаты лития и 3d-металла состава LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mn}$), а также NaFePO_4 .

Целью работы являлось получение частиц заданной формы и размеров. Для получения LiMPO_4 в качестве прекурсоров были синтезированы NH_4MPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), MnPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Fe}$) и $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), которые затем спекали с Li_2CO_3 . Для получения NaFePO_4 по аналогии использовался $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Основная задача – синтез и исследование систем твердых растворов железо-марганец. Для получения таких катодных материалов был предложен синтез с использованием аммонийного прекурсора. Соли $\text{Mn}_4\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ были синтезированы для составов $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$. Составы полученных солей исследованы методами РФА, ТГ и термохимии, найдены энтальпии образования. Параметры элементарной ячейки находятся в линейной зависимости от степени замещения железа на марганец, и, соответственно проводилось изучение незамещенных фосфатов – краевых точек. Было показано, что аммонийный прекурсор во всех случаях разлагается до пирофосфата металла. Далее проводилось термогравиметрическое исследование разложения гидро- и пирофосфатов металлов, синтезированных отдельно растворными методами.

Следующей задачей являлось получение LiMPO_4 из MnPO_4 , $\text{M}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и Mn_4MPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) и получение NaFePO_4 . Для получения первых двух прекурсоров на насыщенные растворы солей данных металлов действовали растворами дигидрофосфата натрия и пирофосфата натрия соответственно, для NH_4MPO_4 на одномолярные растворы солей действовали концентрированным раствором NH_3 и насыщенным раствором дигидрофосфата натрия. Соли состава LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) получали методом спекания прекурсоров с Li_2CO_3 в инертной атмосфере. Аналогичным методом был получен NaFePO_4 спеканием $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с Na_2CO_3 . Для ряда солей с целью изучения особенностей протекания химических реакций при синтезе LiMPO_4 и NaFePO_4 был проведён ТГ-

ДСК-МС анализ. Результаты анализа были использованы для выявления основных химических взаимодействий при нагревании данных смесей.

Однофазность полученных образцов была показана методом РФА. Для солей кобальта провели ЛРСА, по результатам которого подтвердили равномерность элементного состава солей кобальта. По микрофотографиям частиц можно сделать вывод, что формы и размеры промежуточных и конечных веществ схожи. Отсюда следует, что размер и форма конечных продуктов в основном определяется размерами и формами промежуточных соединений.

Использование гидро- и пирофосфатов при получении литийфосфатов соответствующих 3d-металлов приводит практически к одинаковому результату. В итоге практичнее использовать пирофосфаты вследствие большего выхода при их получении по сравнению с более растворимыми гидрофосфатами.

АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

Абакумов А.М.	125	Григорьева А.В.	33
Аверин А.А.	63	Гришко А.Ю.	63
Алексеева А.М.	67	Гринь Ю.	125
Анохин Е.О.	25	Гудилин Е.А.	43
Антипов Е.В.	147	Гущина И.И.	65
Антипин Д.М.	27	Демчина Р.	125
Аронов А.Н.	29	Долгих В.А.	92
Баранчиков А.Е.	27	Долженко В.Д.	76
Баранов А.Н.	147	Досаев К.А.	67
Батук Д.	125	Дрожжин О.А.	67,135,147
Бахия Т.	31	Дроздов А.А.	90
Белик А.А.	51,53	Дунаев А.М.	68
Белич Н.А.	33	Евдокимов П.В.	122
Белова А.И.	47	Елисеев А.А.	70
Белова Е.И.	34	Еловик Н.А.	72
Белоусов Ю.А.	76,90	Ельняков Д.Д.	74
Бер А.П.	36	Еремина Е.А.	43,120
Бердоносков П.С.	92	Жарикова Э.В.	36
Бикмухаметов И.И.	37	Жаринова И.С.	76
Блэк К.	92	Зайцев К.В.	143
Бойцова О.В.	109	Замуруева Л.С.	154
Борман Х.	125	Захаров А.Ю.	78
Брусинский Н.А.	39	Захаров К.В.	92
Брылёв О.А.	102	Иванов Д.А.	68
Бурхгардт У.	125	Истомин С.Я.	27,36,113,123
Бутман М.Ф.	68	Казаков С.М.	39,78,113,125
Васильев А.В.	25,70	Казин П.Е.	57
Васильев А.Н.	92	Калашник А.В.	80
Васильев Р.Б.	65	Калашник Н.А.	80
Верченко В.Ю.	125	Калякина А.С.	143
Визгалов В.А.	105	Кан А.С.	170
Владимирова С.А.	41	Карякин А.А.	86
Волкова О.С.	92	Каэн Д.	129
Володина М.О.	43	Клименко А.А.	109
Воронина Ю.Д.	45	Климонский С.О.	31
Гавриков А.В.	47	Коваленко А.Д.	82
Гаршев А.В.	107	Колесник И.В.	119
Гевондян А.Г.	49	Колчина Л.М.	84,123
Глазкова Я.С.	51,53,154	Комиссарова Л.Н.	141
Гончарова А.С.	55	Комкова М.А.	86
Горбачев Е.А.	57	Конарев Д.В.	150,152
Горчаков Д.С.	59	Кондратьева О.Н.	88
Гребенюк Д.И.	61,131	Королев Д.А.	156

Кочура А.В.	29	Садыков И.И.	133
Краснобров В.Д.	90	Сафронова Т.В.	98
Ксенофонтова Т.Д.	49	Сергеев Д.Н.	68
Кудин Л.С.	68	Сердан А.А.	80
Кузнецов А.Н.	145	Ситникова Н.А.	86
Кузнецова Е.С.	92	Скабицкий И.В.	166
Кузовчиков С.М.	94	Скорупский Г.А.	135
Куратова Н.С.	96	Смирнова М.Н.	137
Курбатова С.А.	98	Соболев А.В.	51,53,59,154
Курносов Н.М.	49	Солдатенко А.В.	139
Кушнир А.Е.	100	Соловьев О.И.	45,141
Лаврова М.А.	76	Солодухин Н.Н.	143
Лайтфут Ф.	92	Спиридонов Ф.М.	45
Левин И.	129	Степанов А.Л.	31
Лёкина Ю.О.	102	Строганова Е.А.	145
Леонтьев А.П.	103	Суманов В.Д.	147
Луковкина А.Р.	105	Татаренцева А.А.	170
Лысков Н.В.	84,123	Тихонов А.А.	148
Мазо Г.Н.	84,123	Тихонова О.Г.	166
Макаревич А.М.	133	Трусов Л.А.	25,57,70
Малышев С.А.	107	Уточникова В.В.	63,82,143
Маренкин С.Ф.	29	Устименко К.А.	150
Мельникова С.А.	109	Фараонов М.А.	152
Меркулова А.В.	111	Фатула Е.Р.	162
Миронов А.В.	107	Федорова А.А.	162
Морозов А.В.	113	Федорова Д.М.	154
Морозов И.В.	111,162	Федорцов А.И.	156
Напольский К.С.	55,96,102,117	Федорченко И.В.	29
Насонова Д.И.	115	Федотов С.С.	158
Озеров Н.А.	117	Цирлин А.А.	125
Окатынко В.Д.	119	Цирлина Г.А.	55
Ондар Е.Э.	120	Чаркин Д.О.	39,78,125
Орлов Н.К.	122	Чепиков В.Н.	160
Пасынский А.А.	166	Чиков Н.П.	162
Пестриков П.П.	123	Чумакова В.Т.	164
Плохих И.В.	125	Шаповалов С.С.	166
Погосова М.А.	127	Шароваров Д.И.	133
Попов К.В.	129	Шварц У.	125
Проц Ю.	125	Шевельков А.В.	39,125
Пресняков И.А.	51,53,59,154	Шевцов А.О.	168
Путляев В.И.	98,122,148	Шлёнская Н.Н.	65
Росляков И.В.	96	Шляхтин О.А.	107
Русаков В.С.	51,53	Щукин А.Е.	37,139
Рыжков Н.В.	61,131	Яковлев П.П.	170
Савченко Д.В.	80		

СОДЕРЖАНИЕ

Основные научные направления	2
Организационный комитет	3
Программа	4
Информация о лекторах	7
Тезисы докладов	24
Авторский индекс	172
Содержание	174
