**Таблица 1.** Фазовый состав продуктов электролиза из различных расплавов при постоянной плотности тока ($i \sim 0,5 \text{ A/cm}^2$) и температуре (973K).

Расплав (мас.%)	Напряжение на электролизной ванне –Е, В	Продукты электролиза
NaCl-KCl-SmCl ₃ (1,53-8,23%)- CoCl ₂ (0,19-3,26%)	2,2÷2,5	Sm ₅ Co ₂ , SmCo ₃ , SmCo ₅
NaCl-KCl-SmCl ₃ (7,49%)- CoCl ₂ (2,96%)-KBF ₄ (18,52%)	2,5÷2,8	SmCo _{9,8} , Sm ₂ Co ₁₇
NaCl-KCl-SmCl ₃ (4,58-6,69%)- CoCl ₂ (0,71-1,69%)-KBF ₄ (10,88- 16,23%)	2,2÷2,5	SmCo ₃ B ₂ , Sm ₃ Co ₂₀ B
NaCl(39,49%) – KCl(50,26%) – LaCl ₃ (7,33%) –CoCl ₂ (2,92%)	2,4÷2,8	Co ₁₃ La, Co ₇ La ₂
NaCl-KCl-CeCl ₃ (0,77-2,60%)- CoCl ₂ (1,52-2,41%)	2,5÷2,7	CeCo ₂ , CeCo ₅ , Ce ₅ Co ₁₇ , Ce ₅ Co ₁₉
NaCl-KCl-CeCl ₃ (0,77-2,60%)- CoCl ₂ (2,54-4,30%) - KBF ₄ (5,70-18,20%)	2,5÷2,6	CeCo ₃ B ₂ Ce ₂ Co ₇ B ₃ CeCo ₄ B

Список литературы

1. Hideo T., Mituo A., Sabura W., Kazunori I. // Proceedings of 6th international symposium on molten salt chemistry and technology: Shanghai, China. 2001. P. 36-43.

УДК 546.661.668–86.22.23.24

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СОЕДИНЕНИЙ Eu(Yb)Sb₂X₄ (X=S,Se,Te)**

Т.Ф. Максудова¹, Д.С. Аждарова¹, Э.С. Гусейнова², В.М. Рагимова¹,
Э.С. Кули-заде¹

¹Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева
НАН Азербайджана

²Бакинский Государственный Университет
e-mail: chem@science.az

Тройные полупроводниковые соединения, образующиеся в системах A^{III}-B^V-C^{VI}, в состав которых входят редкоземельные элементы,

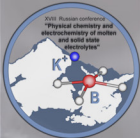


обладают ценными для практических применений свойствами, так как известно, что некоторые двойные полупроводниковые соединения, включающие в свой состав редкоземельный элемент, например $\text{EuS}(\text{Se})$, $\text{YbS}(\text{Se})$, широко используются в качестве эффективных материалов для изготовления фотокатодов вакуумных фотоэлементов [1], а Sb_2Te_3 является термоэлектрическим материалом и уже давно применяется в охлаждающих системах [2]. Однако, связи с легкоплавкостью этих соединений, материалы, полученные на их основе, работают только в узкой температурной области, поэтому расширение рабочего температурного интервала представляет прикладное значение.

Соединения аналоги [3], образующиеся в системах $\text{EuS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{EuSe}-\text{Sb}_2\text{Se}_3$, $\text{EuTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$, а также $\text{YbS}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{YbSe}-\text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{YbTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ были исследованы методами физико-химического анализа: дифференциально термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МКА), а также измерением плотности и микротвёрдости.

Синтез соединений проводили в основном из элементов, образцы сплавляли в запаянных, предварительно откаченных до остаточного давления 10 Па кварцевых ампулах. Трудность синтеза состояла в том, что эти соединения образуются по перитектической реакции, а температуры исходных компонентов существенно различаются. Следует так же отметить, что высокая реакционная способность европия и иттербия приводит к загрязнению синтезируемых веществ, а иногда синтез из элементов вызывает растрескивание и взрыв ампулы. Во избежание этих трудностей применяли толстые кварцевые ампулы, малые навески и внутренние стенки ампул перед загрузкой исходного вещества обрабатывали в пламени пиролитического углерода до образования тонкого слоя. Именно так проводился синтез методом непосредственного сплавления исходных чистых элементов, взятых в стехиометрическом соотношении. Синтез осуществлялся в однотемпературной печи с применением вибрационного перемешивания состава. Режим синтеза подбирали, исходя из данных физико-химических свойств элементарных компонентов, из данных соответствующих диаграмм состояний и анализ термограммы записи хода синтеза самого соединения.

Используя данные о режиме синтеза соединений $\text{Eu}(\text{Yb})\text{Sb}_2\text{X}_4$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), нами разработан более рациональный метод получения соединений. Для этого ампулу помещали в двухзонную горизонтальную печь. Предварительно измельченные и взвешенные металл и халькоген помещали в часть ампулы, находящуюся в горячей зоне печи. При нагревании сера (селен) испаряется и переходит в «холодную» часть ампулы, затем температуру горячей зоны повышали до температуры на 100°C выше температуры образования (1170 K) синтезируемого соединения, а «холодную» зону нагревали до температуры, близкой к температуре кипения серы 717 K (селена 958 K); это обычно достигается



спустя 1,0-1,5 часа после установления требуемой температуры в зонах печи, температуру холодной зоны постепенно повышали до температуры горячей зоны. Расплавленный продукт выдерживали при данной температуре еще 2-3 часа, а затем медленно охлаждали до 750-850 К и дополнительно отжигали еще в течение 340-350 часов. Хотя полученный материал чаще всего представляет собой поликристаллический сплав, метод надежен и с успехом может применяться для изготовления сульфидов (селенидов) с участием редкоземельных элементов. Исследование показало, что при температуре ниже и близкой к точке ликвидуса реакция синтеза протекает интенсивно, с большим выделением тепла, процесс даже сопровождается ярким свечением внутри ампул.

Полученные по разработанному режиму соединения исследовали методами физико-химического анализа. Соединения $\text{Eu}(\text{Yb})\text{Sb}_2\text{X}_4$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) образуются по перитектической реакции. Характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические характеристики соединений $\text{Eu}(\text{Yb})\text{Sb}_2\text{X}_4$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$).

Соединения	Тем-ра пл.(разл) К	Периоды решетки, Å			z	Микротвердость МПа	Плотность г/см ³	
		a	b	c				
EuSb_2S_4	1023	11,20	13,82	3,98	4	2200	4,6	4,64
EuSb_2Se_4	918	11,5	14,02	4,17	4	2190	6,65	6,7
EuSb_2Te_4	888	10,44	—	—	4	1900	6,51	6,50
YbSb_2S_4	1173	11,20	13,86	3,99	4	2280	5,61	5,62
YbSb_2Se_4	1120	11,50	14,02	4,00	4	2050	7,07	7,07
YbSb_2Te_4	923	10,40	—	—	4	1600	6,70	6,76

В результате проведенного рентгенографического анализа исследуемых веществ установили, что их можно объединить в две группы кристаллохимических аналогов:

- 1) Соединения со структурой Th_3P_4 , в которой кристаллизуются теллуридные аналоги $\text{Eu}(\text{Yb})\text{Sb}_2\text{Te}_4$.
- 2) Соединения со структурой типа Sb_2S_3 , к которым относятся тройные тимо- и селеноантимониды европия и иттербия.



На основании рентгеноструктурных исследований найдены периоды решеток указанных соединений, определены физико-химические характеристики (таблица) Изменения микротвердости в ряду соединений аналогов коррелирует с плотностью, и в ряду S–Se–Te уменьшается. Большое значение имеет определение устойчивости полупроводниковых материалов к различным реагентам, так как оно позволяет установить методы хранения и возможности применения данных веществ в различных условиях. Было исследовано поведение соединений аналогов в кислотах, щелочах и в воде при комнатной температуре и нагревании, а также их устойчивость при длительном пребывании на воздухе. Устойчивость на воздухе теллуридов уменьшается при переходе от европия к иттербию. Таким образом, установлено, что данные соединения не растворяются в воде даже при длительном кипении. Тройные соединения $\text{Eu}(\text{Yb})\text{Sb}_2\text{X}_4$ ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) медленно растворяются при 300 K, и бурно при нагревании в разбавленных минеральных кислотах. Следует отметить, что хорошо растворяются в концентрированной азотной кислоте, причем теллуридные соединения растворяются быстрее, чем сульфидные и селенидные.

Список литературы

1. Жузе В.П. //Журн. ВХО Менделеева Д.И. 1981.Т.XXVI. №6. С. 695
2. Гольцман Б.М., Курдинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: 1972. 320 с.
3. Максудова Т.Ф. Тройные полупроводниковые соединения в системах $\text{A}^{\text{III}}-\text{B}^{\text{V}}-\text{C}^{\text{VI}}$. Баку: Элм. 2003. 274 с.

УДК 661.728

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКА

К.С. Момзякова*, Т.Р. Дебердеев, А.А. Шинкарьев, З.Т. Валишина,
Р.Я. Дебердеев

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань, Россия
e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru*

Возрастающие объемы производства и потребления композиционных материалов в самых различных наукоемких областях требуют решения задачи - создание новых эффективных материалов на основе природного полимера, и, прежде всего, целлюлозы, характеризующейся практически неограниченными запасами и естественным воспроизвод-