

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова

# XXI Молодежная научная конференция «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение»,

посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова (с международным участием)

Сборник тезисов



5-7 декабря 2023 г.  
г. Санкт-Петербург



НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»



Институт химии силикатов



22<sup>31</sup>  
десятилетие  
науки и технологий



300 лет

Российская Академия  
Наук



HAOYUAN  
INSTRUMENT  
ТЕСКАН



ОПТИМУС  
Волга



Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

XXI Молодежная научная конференция  
**«Функциональные материалы:  
Синтез, Свойства, Применение»**,  
посвященная 75-летнему юбилею  
Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
(с международным участием)

**Сборник тезисов докладов**

5 – 7 декабря 2023 г.  
г. Санкт-Петербург

**УДК  
ББК  
Д22**

XXI Молодежная научная конференция «Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение», посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием): Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 5–7 декабря 2023 г. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023. – 254 с.

**ISBN 978-5-00105-875**

В сборнике представлены тезисы докладов XXI Молодежной научной конференции «Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение», посвященной 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (с международным участием).

Сборник может быть полезен для ученых, инженеров, технологов, преподавателей, аспирантов и студентов, деятельность которых связана с химическим синтезом и исследованием свойств функциональных материалов, стекол, неорганических и органо-неорганических и покрытий.

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

**ISBN 978-5-00105-875**

## УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

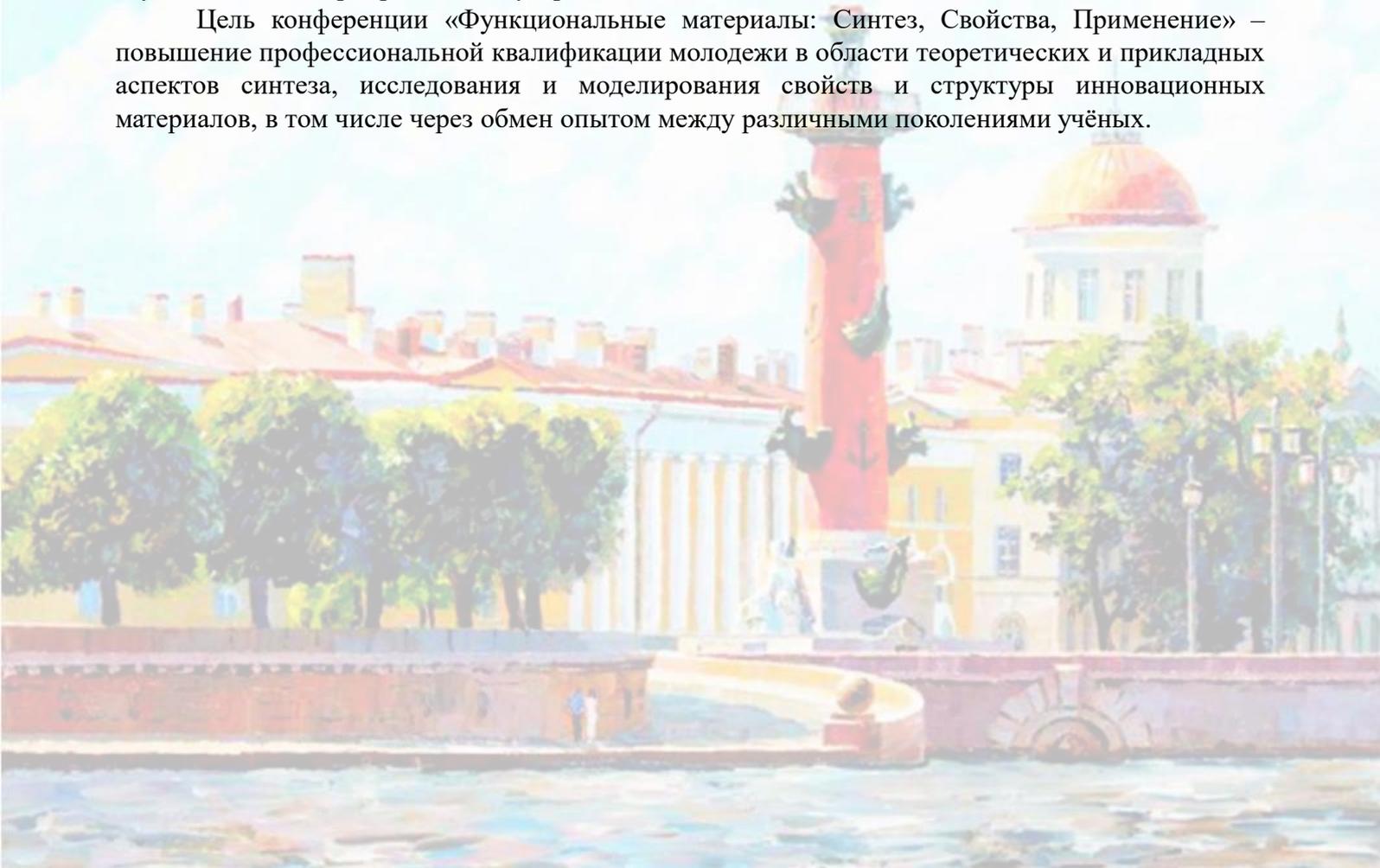
XXI Молодежная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение», организованная Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Ордена Трудового Красного Знамени Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова приурочена к 75-летию с момента создания Института.

Институт химии силикатов АН СССР был организован в соответствии с Постановлением Правительства от 13 марта 1948 года №5, как научно-исследовательское учреждение по изучению химии кремния и его соединений. Академик И.В. Гребенщиков, выдающийся физико-химик, материаловед и технолог, был основателем и первым директором Института, который с 1962 года носит его имя.

С момента основания Института по настоящее время его основными направлениями деятельности являются исследования в области физической химии и технологии силикатов и огнеупорных керамических материалов, диаграмм состояния оксидных систем, механизмов и кинетики твердофазовых процессов в тугоплавких оксидных системах, физико-химических и термодинамических свойств стеклообразных и кристаллических материалов. Активно развиваются направления, связанные с исследованиями в области наночастиц, наноматериалов и нанокомпозитов на основе оксидных и гидроксидных соединений, синтезом новых неорганических веществ, исследованиями структуры и свойств высокотемпературных оксидных соединений, изучением химической связи и химического строения, разработками современных принципов и методов создания новых неорганических и органо-неорганических материалов и химических продуктов с улучшенными свойствами; химической энергетикой и экологией.

Опираясь на научные школы и направления, созданные академиком И.В. Гребенщиковым и выдающимися учеными (чл.-корр. АН СССР Н.А. Тороповым, академиком М.М. Шульцем, А.А. Аппеном, С.П. Ждановым, Е.А. Порай-Кошицем и многими другими), Институт и в XXI веке обеспечивает высокий уровень фундаментальных и прикладных исследований, являющихся актуальными и востребованными в современных условиях развития науки и техники, приоритетов государства.

Цель конференции «Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение» – повышение профессиональной квалификации молодежи в области теоретических и прикладных аспектов синтеза, исследования и моделирования свойств и структуры инновационных материалов, в том числе через обмен опытом между различными поколениями учёных.





## ОГЛАВЛЕНИЕ

**Пленарные доклады**

ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПРИРОДНЫХ АНТИПЕРОВСКИТОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ Авдонцева М.С., Кривовичев С.В., Золотарев А.А., Кржижановская М.Г. ....	19
РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ В СОЗДАНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ И ВОМОЖНОСТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Кочина Т.А., Буслаев Г.С. ....	19
ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК Сычев М.М., Чекурьев А.Г., Мякин С.В. ....	20
НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ОСНОВА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ Чубраева Л.И. ....	21
О ПРОЦЕССАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И САМООРГАНИЗАЦИИ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМАХ Шилова О.А. ....	23
 <b>Функциональные материалы и технологии для решения задач современного материаловедения</b>	
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ШИХТА БЕЗВОЛЬФРАМОВОГО ТВЕРДОГО СПЛАВА КНТ-16 Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н. ....	27
ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ 40 ХМ МЕТОДОМ ОДНООСНОГО ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ Аверичев О.А., Столин А.М., Аверичева И.Р. ....	27
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Li_9Mg_3[PO_4]_4F_3:RE$ Акулов Д.А., Калинин М.О., Абашев Р.М., Сюрдо А.И., Келлерман Д.Г. ....	28
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГИДРОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО СООСАЖДЕНИЯ Албади Я., Попков В.И. ....	29
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ Алексеев А.А., Аликина Ю.А. ....	30
РФЭС - ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО В NO СИБУНИТА И НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ Ананьина А.А., Нартова А.В., Семиколенов С.В., Ковтунова Л.М., Дмитрачков А.М., Квон Р.И., Бухтияров В.И. ....	31
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОГО СПЕКАНИЯ АРМИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ $Ti_3SiC_2$ Арлашкин И.Е., Кузнецов А.С., Седанова Е.П., Перевислов С.Н. ....	32
ФОРМИРОВАНИЕ SiC НАНОТРУБОК «СВЕРХУ-ВНИЗ» Астраханцева В.А., Буравлев А.Д., Мохов Д.В., Кузьмин В.А., Кукушкин С.А. ....	34
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ Pd-Zn/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА Ахралович Е.О., Юрпалова Д.В. ....	34
СТРУКТУРА КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД В СТЁКЛАХ Бабин Д.В., Конюх Д.А., Бельтюков Я.М. ....	36

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ГРУППИРОВОК В СТЕКЛАХ $\text{Na}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС Барабанов Н.М., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г., Поволоцкий А.В. ....	36
НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА Беляева К.А. ....	38
ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{C-Fe-Co}$ НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ Биндюг Д.В. ....	39
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ Бобрева Л.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А. ....	40
ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПРИЗМ И НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ПОЛИОЛАМИ ЕГО СОЛЕЙ С ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ Борисенко Т.А., Логутенко О.А., Воробьёв А.М., Титков А.И. ....	40
СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА MEL МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Брагина А.А., Бабина К.А., Пархомчук Е.В. ....	41
СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ Бузовкин С.С., Рыбина А.А., Гукетлов А.М., Мишаев Х.А. ....	43
МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОТУБУЛЯРНОГО ГИДРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ СОЕДИНЕНИЯМИ КОБАЛЬТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Быстревский И.Д., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П. ....	44
ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА, ФОРМЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИОЛЬНОГО СИНТЕЗА Воробьёв А.М., Логутенко О.А., Борисенко Т.А., Титков А.И. ....	45
ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ : ТЕРМОДИНАМИКА, ИСПАРЕНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ Ворожцов В.А., Федорова А.В., Лопатин С.И., Шилов А.Л., Столярова В.Л. ....	47
ГИДРОФОБИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ : ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО ХВОСТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛА Воронов А.С., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. ....	47
ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО НИОБАТА ВИСМУТА, А ТАКЖЕ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ Габдрахманов Р.Р., Минич Я.А., Зверева И.А. ....	48
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНОФОРОВ СЕМЕЙСТВА $\text{VOIPY}$ И ПРИМЕНЕНИЕ В СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ Гаврилова А.Н., Молчанов Е.Е., Бобров А.В., Блохина П.М., Борисовская Е.П., Шушкова А.С., Марфин Ю.С. ....	49
ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ И АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ КАСТОМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ДЕТАЛЕЙ ИЗ КЕРАМИКИ $\text{VK94-1}$ Голубева И.Е., Ситников А.И. ....	49
ПРОБЛЕМА СТОРОННИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ПРИМЕРЕ КВАРЦЕВЫХ ЭФФУЗИОННЫХ КАМЕР Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Сморгчов К.Г., Алиханян А.С. ....	51
ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ МЕЗО-ПИРИДИН ЗАМЕЩЁННЫХ $\text{VOIPY}$ В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ Грязнов Д.Д., Бобров А.В., Марфин Ю.С. ....	52

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Rb <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) И Rb <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Демина С.В., Шаблинский А.П., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. ....	53
НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ Ва-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И ВИСМУТА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Бирюков Я.П., Филатов С.К. ....	54
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИАМАГНИТНО-РАЗБАВЛЕННЫХ СВЕРХСИЛЬНЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПСИЛОН-ФАЗЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) Дмитриева М.С., Дмитриев А.И. ....	54
ИЗГОТОВЛЕНИЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Долгин А.С., Сычев М.М., Черемисина О.А., Вишневская Т.А., Мальцева Н.В., Волобуева А.С. ....	56
РАСТВОРНЫЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОДЫ СИНТЕЗА МОЛИБДАТ-СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ Донская Н.О., Гольдберг М.А., Фомин А.С., Антонова О.С., Валеев Д.В., Коновалов А.А., Леонов А.В., Есева Е.А., Акопян А.В., Баринов С.М., Комлев В.С. ....	57
СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛОНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К АНТИБИОТИКАМ Дорогунцева В.А., Аликина Ю.А. ....	58
ВЛИЯНИЕ ПОЛИНОРБОРЕНА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ ДЛЯ ПРОКЛАДОК РЕЛЬСОВЫХ СКРЕПЛЕНИЙ Егоров Е.Н., Васильев В.Р. ....	59
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ β- и φ-Bi <sub>8</sub> Pb <sub>5</sub> O <sub>17</sub> Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю. ....	61
СЕКРЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ: ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАЛЫЕ МОЛЕКУЛЫ Живчикова А.Н., Теплякова М.М., Кузнецов И.Е., Насибулин А.Г., Аккуратов А.В. ....	62
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ Зобкова Ю.О., Петракова Н.В., Баранов О.В., Ашмарин А.А., Лысенков А.С., Егоров А.А., Баринов С.М., Комлев В.С. ....	63
ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТОЛСТОГО ОТСОЕДИНЕННОГО СЛОЯ ε(κ)-Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИБОРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ Иванов А.Ю., Кремлева А.В., Шарофидинов Ш.Ш. ....	64
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕТАОТЕНИТА: МЕТАТОРБЕРНИТА И МЕТАЦЕЙНЕРИТА Иванова М.К., Тагирова Я.Г. ....	66
СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БЕМИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД Исакова Е.Н., Маркарян А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. ....	67
ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ЗОЛЬКЕТАЛЯ ИЗ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТОНА Кибилюк А.Е., Болотов В.А., Тимофеева М.Н. ....	68
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ОДНОРОДНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКА СПЛАВА Ti-56Nb ВЕС.% ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА Козадаева М., Грубова И.Ю., Сурменева М.А., Сурменев Р.А. ....	69
ДОПИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОМ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРОКСИАПАТИТА КАК БИОСОВМЕСТИМЫЙ ПИГМЕНТ ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ Колоколова Н.Д., Кузнецова О.И., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. ....	71

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ГЕОМЕТРИЕЙ ТППМЭ ТИПА ПРИМИТИВ ШВАРЦА ПРИ ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ Колыванов А.Ю., Дьяченко С.В., Балабанов С.В., Сысоев Е.И., Куропятник А.М. ....	71
КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВаВРО <sub>5</sub> ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ -173–800 °С Копылова Ю.О., Кржижановская М.Г., Горелова Л.А., Верещагин О.С., Даль Бо Ф., Панькин Д.В., Хатерт Ф. ....	73
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ОЛОВА КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА Косырев Д.А., Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Вознесенский М.А. ....	74
КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОГЛИКОЛЯТА ЭРБИЯ И ПВС Коченкова Ю.А., Япрынецев А.Д. ....	74
ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕМ ТЕЛЛУРАТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ Краснов М.В., Замятин О.А., Носов З.К. ....	75
МИКРОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА Кудряшова Ю.С., Ковальчук Н.А. ....	77
РАЗРАБОТКА МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ СОРБЕНТОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Кузнецова А.А., Бразовская Е.Ю., Куриленко Л.Н. ....	78
НАНОКОМОЗИЦИОННЫЕ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ Кузнецова Е.В., Овчинников А.Е., Возняковский А.А., Попрукайло А.В., Возняковский А.П., Овчинников Е.В., Костюкович Г.А. ....	80
ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАССИВОВ GaAs НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ И Ni НАНОЧАСТИЦ Кузьмин В.А., Монастыренко А.О., Березовская Т.Н., Мохов Д.В., Буравлев А.Д. ....	81
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ КАЛИЯ НА ПРОТОНЫ В СЛОИСТОМ ОКСИДЕ K <sub>4</sub> Nb <sub>6</sub> O <sub>17</sub> Кулагина А.В., Храмова А.Д., Силукоков О.И. ....	82
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРУЖЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Куропятник А.М., Балабанов С.В. ....	84
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЗЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ СБОРКИ СТЕКОВ ТОТЭ Кучугуров А.В., Никонорова В.А., Ерпалов М.В. ....	84
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛИЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТРУКТУР Леонидова А.А., Прокуратов Д.С., Никоноров Н.В., Старосек Д. ....	86
СОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ПОРИСТОГО СТЕКЛА, МАГНЕТИТА И КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ В РАСТВОРАХ КАТИОННОГО КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА Б Лопатина Е.С., Волкова А.В., Ермакова Л.Э., Антропова Т.В. ....	87
МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ ФЕРРЬЕРИТ: ВЛИЯНИЕ СВЧ АКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Макова А.С., Зубкова Е.Ю., Чеснокова А.В. ....	88
ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ МИКРОРЕАКТОР С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Макушева И.В., Абиев Р.Ш. ....	89

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МАРГАНЦА $MnO_x$ В РЕАКТОРЕ С МАГНИТНОЙ МЕШАЛКОЙ И В МИКРОАППАРАТЕ С ВСТРЕЧНЫМИ ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ Малаховская А.Ю., Абиев Р.Ш. ....	90
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ( $Ln = La, Nd$ ) Матвеева Д.Р., Силукоков О.И., Зверева И.А. ....	91
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $TiO_2-Fe_2O_3$ Медзатый Н.А., Федорова А.В., Столярова В.Л. ....	93
МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $NaY_{1-x}Bi_xGeO_4$ , $NaY_{0.975-x}Bi_{0.025}Eu_xGeO_4$ Меленцова А.А., Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. ....	95
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ $Fe_3O_4@ZnO$ Мешина К.И., Желтова В.В., Ткаченко Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. ....	96
ЭКОЛОГИЧНОЕ УДАЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННО-ЗНАЧИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОГО $ZnO$ Мешина К.И., Ткаченко Д.С., Кочнев Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. ....	97
РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ Мирошкина А.А., Аликина Ю.А. ....	98
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Мудрук Н.В., Маслова М.В. ....	99
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ Носов З.К., Замятин О.А., Краснов М.В. ....	100
КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Al_2O_3$ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ Оболкина Т.О. ....	102
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АНТИБИОТИКОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ МОНТМОРИЛЛОНИТАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА Парих К.А., Аликина Ю.А. ....	103
МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТОВ Пикуль А.Д., Кубрин С.П., Тер-Оганесян Н.В., Zhuang J. ....	104
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭКОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. ....	105
ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ Подсосонная А.Д. ....	106
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКОВОЙ ШПИНЕЛИ $ZnO:MnO:Mn$ Портнова К.А., Шелеманов А.А., Евстропьев С.К. ....	107
АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ АДГЕЗИИ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ТРУБОПРОВОДА Прибыткова Д.А., Пряхин Е.И. ....	108

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $TiO_2-ZrO_2$ Прочухан Д.К., Федорова А.В., Столярова В.Л. ....	110
СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Рашитова К.И., Герасимов С.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М. ....	111
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $BaO-Al_2O_3-SiO_2$ Репин Д.А., Шугуров С.М., Лопатин С.И., Балабанова Е.А., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. ....	112
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАРГАНЦЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМ $RO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ (R = Mg, Ca, Zn) Саратовский А.С., Булыга Д.В., Волынкин В.М., Евстропьев С.К., Столярова В.Л., Князьян Н.Б., Манукян Г.Г. ....	114
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ С $CsPbVg_3$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА Седегова Т.Ю., Клинков В.А., Арчелков В.Б. ....	115
УПРУГИЕ СВОЙСТВА АГЛОМЕРАТОВ НАНОЧАСТИЦ В КОМПОЗИТАХ С СИЛЬНО НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ МАТРИЦЕЙ Семенов А.А., Конюх Д.А., Бельтюков Я.М. ....	116
СИНТЕЗ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА Сизова А.А., Совенко П.С., Цукер Э.В., Исаева Е.И. ....	117
СФЕРИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СМЕСИ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗНЫХ КЛАССОВ Скрипкин Е.В., Подурец А.А., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М. ....	118
ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ « $K_2HPO_4$ – КЛИНОПТИЛОЛИТ» Солобоева Т.П., Дабижа О.Н., Калинина М.В. ....	119
КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С УЛУЧШИМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И БИОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ Соломаха О.А., Степанова М.А., Гофман И.В., Рабчинский М.К., Коржикова-Влах Е.Г. ....	121
НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ «КРИСТАЛЛОМОРФНЫЙ ДИЗАЙН» Сысоев Е.И., Арсентьев М.Ю., Балабанов С.В., Сычев М.М. ....	121
ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ КАТИОНА БОРА В БОРОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТ ФОТОРЕФРАКЦИИ Титов Р.А., Кадетова А.В., Мануковская Д.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н. ....	123
МОРФОЛОГИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ $La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_4$ Упорова А.М., Бажал В.В., Балицкий А.И., Деева Ю.А., Чупахина Т.И. ....	124
ФЕМТОСЕКУДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СВАРКА ПРОЗРАЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ Федотов С.С., Липатьева Т.О., Липатьев А.С., Сигаев В.Н. ....	126
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ГИДРАТНЫХ ФОРМ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $HLnNb_2O_7$ (Ln = La, Nd) Фещенко С.А., Силукоков О.И. ....	126
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА $Ti-6Al-4V$ В ЛИСТОВЫХ МЕТАМАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ Храпов Д.А., Грубова И.Ю., Сурменева М.А. ....	128

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПТФЭ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ $\text{SiO}_2$ И $\text{BaTiO}_3$ Цыганкова Д.И., Синельщикова О.Ю., Тумаркин А.В., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г. ....	129
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНАТОВ $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ , $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ В ОПТИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕТРИИ Чванова А.В., Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г. ....	130
ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ХРОМА МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ Чижиков А.П., Константинов А.С., Антипов М.С., Бажина А.Д., Бажин П.М. ....	132
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО $(\text{Zr}_{0.82-x}\text{Hf}_x\text{Y}_{0.17}\text{Eu}_{0.01})\text{O}_{1.91}$ Шакирова А.А., Дементьева Е.В., Попова Т.Б., Лихачев А.И., Яговкина М.А., Бураков Б.Е., Заморянская М.В. ....	133
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В $\text{Sr}_{0.86}\text{Eu}_{0.07}\text{Yb}_{0.07}\text{Al}_2\text{O}_4$ , ПОЛУЧЕННОМ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА Шарафиева С.Е., Щерба Т.О., Федорова А.В. ....	134
ПОГЛОЩЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА Шешковас А.Ж., Веселовская Ж.В., Лашинская З.Н. ....	135
НОВЫЙ «АНТИЦЕОЛИТ» $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ Шорец О.Ю., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П. ....	137
ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЗАСЫПКИ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА С ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕМ Шустов В.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б. ....	137
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ Щерба Т.О., Шарафиева С.Е., Федорова А.В. ....	139
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ Эльшербинин С.М.Э., Бойко А.А. ....	140
ПРЕДСКАЗАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ МАТРИЦ КУЛОНА МЕТОДОМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ Юнусов М.Б., Хуснутдинов Р.М. ....	141
<b>Функциональные покрытия и тонкие пленки</b>	
ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ВНУТРЕННИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ГАЗОПРОВОДОВ Азаров В.А., Пряхин Е.И. ....	145
РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ГРАФЕНОМ Голубева Н.К., Аллахвердиева У.С., Евдокимова Е.Н. ....	146
АПОПТОЗ-ИНДУЦИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ Искужина Л.И., Рожин А.О. ....	147
ВСТРАИВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫЕ СТРУКТУРЫ БАКТЕРИИ <i>ALCANIVORAX BORKUMENSIS</i> , ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ БИОРЕМЕДИАЦИИ БУРОВЫХ ШЛАМОВ Ишмухаметов И.Р., Рожин А.О. ....	148
НАНОКОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ВАКУУМНЫМИ МЕТОДАМИ Марван Фархан Саиф хассан Аль-Камали. ....	150

ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЕЁ ВЛИЯНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СОСТАВА $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$	
Бажал В.В., Упорова А.М., Балицкий А.И., Деева Ю.А., Тарутина Л.Р., Чупахина Т.И. ....	152
ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ФАЗОИЗМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Бурцев А.А., Киселев А.В., Михалевский В.А., Ионин В.В., Елисеев Н.Н., Невзоров А.А., Гребенев В.В., Лотин А.А. ....	153
РАЗРАБОТКА АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ	
Голубева Н.К., Кочина Т.А. ....	154
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНом НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{SiO}_2$	
Евдокимова Е.Н., Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А. ....	156
ТРЕХМЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ	
Елистратова М.А., Романов Н.М., Сресели О.М., Берегулин Е.В., Захарова И.Б. ....	157
ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ	
Зарубин Д.М., Качалова Е.А., Смирнова Л.А., Саломатина Е.В., Абарбанель Н.В., Петухов А.Н., Воротынцев А.В. ....	158
УДАЛЕНИЕ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ	
Зарубин Д.М., Атласкина М.Е., Атласкин А.А., Крючков С.С., Петухов А.Н., Смородин К.А., Цивковский Н.С., Воротынцев И.В. ....	159
ГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА И ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИЗОЦИАНАТА	
Компанец А.Г., Хомко Е.В., Машляковский Л.Н. ....	160
ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЁНОК $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ	
Лялин Е.Д., Ильина Е.А., Першина Л.С., Калинина Е.Г. ....	162
СРАВНЕНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ РАЗНЫХ ТИПОВ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА	
Мачульская Т.В., Спиридонова А.С., Пирожников П.Б. ....	163
ОСЦИЛЛЯЦИИ ФРИДЕЛЯ И НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПЛЕНОК В СИСТЕМЕ $\text{Si}(111)$	
Моняк А.А., Сорокина С.В., Ремеле В.Е., Митцев М.А., Кузьмин М.В. ....	164
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА $\text{WC}_{1-x}$ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ	
Насырбаев А., Никитин Д.С. ....	165
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	
Семенович И.А., Овчинников А.Е., Овчинников Е.В., Свистун А.Ч., Акула И.П., Чекан Н.М. ....	166
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭИЛ	
Овчинников А.Е., Михайлов В.В., Овчинников Е.В. ....	166
ЗАЩИТНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ	
Полетаев К.А., Глебова И.Б., Соколов Г.С., Уголков В.Л., Хорошавина Ю.В., Вошиков В.И., Иванова А.Г., Шилова О.А. ....	168
ДЕНДРИТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ $\text{Ag}$ НА ПОВЕРХНОСТИ $c\text{-Si}$ В КАЧЕСТВЕ ГКР-АКТИВНЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВИРУСА ГРИППА А	
Пригода К.В., Ермина А.А., Большаков В.О., Левицкий В.С., Табаров А.Т., Жарова Ю.А. ....	169

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ–КРЕМНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ Ремеле В.Е., Митцев М.А., Кузьмин М.В. ....	170
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА И БЕРИЛЛИЯ С РЕНИЕМ Рутьков Е.В., Галль Н.Р., Самсонова Н.С. ....	171
СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ДИАНОВОГО РЯДА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ Спиридонова А.С., Мачульскайте Т.В., Пирожников П.Б. ....	172
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНОСИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОМ Хамидулин Я.А., Красильникова Л.Н., Вошиков В.И., Ефимова Л.Н., Шилова О.А. ....	173
 <b>Органо-неорганические и полимерные материалы</b>	
МЕЗОПОРИСТЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И ХЛОРМЕТИЛСТИРОЛА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАНА, ЭТАНА И ПРОПАНА Абарбанель Н.В., Зарубин Д.М., Марков А.Н., Воротынцев А.В., Петухов А.Н. ....	179
КОНЬЮГАТЫ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДЕФЕРОКСАМИНОМ Доля Д.А., Дубашинская Н.В., Муравьев А.Н., Скорик Ю.А. ....	180
СИНТЕЗ БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ 13 ГРУППЫ Казаков И.В., Кудина П.И. ....	181
ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР С ОБЪЕМНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ Хоршев Н.А., Павлова М.Д., Зорин И.А., Ламкин И.А., Тарасов С.А. ....	181
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА И СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ CuI-PPy Конаков А.О., Золотухина Е.В. ....	183
ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С ВОДІРУ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕНСОРИКЕ Молева Н.В., Бобров А.В., Марфин Ю.С. ....	184
СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОЛАНА И ЕГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И ГЕЛЕ Новицкий Г.О., Медведева А.А., Ведерников А.И., Лобова Н.А. ....	185
КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ СУЛЬФАТОВ И СЕЛЕНАТОВ ЦИНКА, МЕДИ, МАРГАНЦА И МАГНИЯ С БЕТА-АЛАНИНОМ Позгалова Ю.С., Сийдра О.И., Гришаев В.Ю., Чаркин Д.О. ....	186
УВЕЛИЧЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ Пахотин В.А., Семенов С.Е., Сударь Н.Т. ....	187
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ С 4,4'-БИПИРИДИЛОМ Шевченко А.В. ....	189
СОЗДАНИЕ ПРОТОТИПОВ АНТЕННЫХ ЛИНЗ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ Тимошенко М.В., Балабанов С.В., Сычев М.М., Дьяченко С.В. ....	189

1D ПОЛИМЕРЫ SnX <sub>4</sub> (X = Cl, Br) С ПИРАЗИНОМ Зефирова П.М. ....	190
ГИДРОГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ Жидоморова К.А., Семивеличенко Е.Д., Спиридонова З.А., Красиков В.Д., Ивкин Д.Ю., Еремин А.В. ....	191
 <b>Новые стеклообразные и стеклокристаллические материалы</b>	
ВЛИЯНИЕ ЛИТИЯ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Li <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> O-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> СТЕКЛОКЕРАМИКИ Бабкина А.Н., Зырянова К.С., Кузьменко Н.К., Шеремет В.Г., Игнатъев А.И. ....	195
АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SrO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Полякова И.Г. ....	195
ОСОБО ЧИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДОВ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 5–15 МКМ Вельмузов А.П., Тюрина Е.А., Суханов М.В. ....	196
СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БАРИЕВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ НЕОДИМА И СЕРЕБРА Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю., Озерова А.И., Ларионов П.С., Сигаев В.Н. ....	198
ВЛИЯНИЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ В СИСТЕМЕ Ag <sub>2</sub> O – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – SiO <sub>2</sub> – P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Дыбин Н.А., Фарзиев Т.В., Марков В.А. ....	198
ОБЛАСТЬ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПСЕВДО ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ Te <sub>2</sub> MoO <sub>7</sub> – Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub> – ZnWO <sub>4</sub> Замятин О.А., Лексаков Д.А., Краснов М.В., Носов З.К. ....	200
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -NiO Ключев Ф.К., Конон М.Ю., Тагильцева Н.О., Данилович Д.П., Семенова Е.А., Дикая Л.Ф., Анфимова И.Н. ....	201
ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Конон М.Ю., Семенова Е.А., Саратовский А.С., Данилович Д.П., Дикая Л.Ф., Анфимова И.Н. ....	202
ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЦЕНТРОВ И ТОКСИЧНОСТИ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ Лушанкин Я.П., Соколов А., Цыганова Т.А., Мякин С.В., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н. ....	204
ОТРАБОТКА СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ СТЕКЛОГЕРМЕТИКА ДЛЯ СБОРКИ СТЕКОВ ТОТЭ Никонорова В.А., Кучугуров А.В., Ерпалов М.В. ....	205
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ С CsPbBr <sub>3</sub> В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА Седегова Т.Ю., Клинков В.А., Арчелков В.Б. ....	207
ИЗОМОРФИЗМ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ga <sub>x</sub> Ge <sub>40-x</sub> S <sub>60</sub> Тюрина Е.А., Вельмузов А.П. ....	207
СПЕКТРАЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В СТЕКЛЕ СИСТЕМЫ ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> Шахгильдян Г.Ю., Атрощенко Г.Н., Ветчинников М.П., Золикова А.А., Сигаев В.Н. ....	209
 <b>Физикохимия минералов и их синтетических аналогов</b>	
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИЗМЕНЕНИЯ СВИНЦОВЫХ ЗАЛИВОК ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ Агапова А.В., Сийдра О.И. ....	213

ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗЦОВ Ti-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ И НИКЕЛЯ СОСТАВА $(Mg/Ni,Ti)_3Si_2O_5(OH)_4$ Гатина Э.Н., Масленникова Т.П., Фирсова В.А. ....	214
ФОРМИРОВАНИЕ $Bi(Al_{1-x}Fe_x)_3(PO_4)_2(OH)_6$ СО СТРУКТУРОЙ ЗАИРИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Еловиков Д.П. ....	215
ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА И ВЫБОРА ПРЕКУРСОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОСВИТКОВ СОСТАВОВ $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ И $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ Кургузкина М.Е., Масленникова Т.П., Гусаров В.В. ....	216
ОПАЛЫ ИЗ ФТОРИДНОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ С ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК Олендер А.С., Борисов А.С., Сийдра О.И. ....	217
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОГО ОКСОБОРАТА $Gd_2CaO(VO_3)_2$ Сизов Г.С., Левашова И.О., Бубнова Р.С., Кржижановская М.Г., Филатов С.К. ....	219
АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА Соломникова А.В., Телицын Н.С., Касапиди Г.А., Зубков В.И. ....	220
ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЛИ ТУТТОНА $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР $-177 - 40$ °С Шадрин Г.В., Борисов А.С., Сийдра О.И., Фирсова В.А., Чаркин Д.О. ....	222
ХАРАКТЕР ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ЭДЕНИТА Шевелева Р.М., Житова Е.С., Кржижановская М.Г., Золотарев А.А. ....	223
ТЕРМИЧЕСКИЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ Шорец О.Ю., Шаблинский А.П. ....	224

### Материалы и технологии в области энергетики

ПЛАТИНИРОВАННЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ТИТАНАТА $H_2La_2Ti_3O_{10}$ Губанова А.Н., Давыдов Н.А., Родионов И.А., Силукоков О.И., Зверева И.А. ....	229
СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $CoO@CuO$ НА УГЛЕРОДНОМ ТЕМПЛАТЕ Дмитриев Д.С., Теневич М.И., Попков В.И. ....	230
АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ ПОЛЫХ ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК (ПУЗЫРЕЙ), ПРОДУКТОВ РЕЛАКСАЦИИ ПЕРЕГРЕТОГО РАСПЛАВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, НАГРЕТОГО ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ Сидельников Д., Беляев Г.Е., Величко А.М., Ларичев М.Н. ....	232
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $U-Pb-Bi-Fe-Cr-Ni-N-O$ Тимчук А.В., Кургузкина М.Е., Шуваева Е.Б., Альмяшев В.И. ....	233
ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ОКСИДА $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ Устинова А.И., Войтович В.В., Силукоков О.И., Зверева И.А. ....	235
ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА Циммерман А.И., Шаненков И.И., Насырбаев А.Р. ....	236
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Dy_2O_3$ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Локтюшкин Н.Р., Фарафонов Н.В., Калинина М.В., Мякин С.В., Кручинина И.Ю. ....	237

**Т-Р-х-равновесия и конструирование новых материалов и технологий**

**ДЕФЕКТЫ И ТЕРМОДИНАМИКА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА**

Гробовой И.С., Сунцов А.Ю., Кожевников В.Л.....241

**ЦЕРАТЫ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ: СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ**

Жинкина О.А., Шугуров С.М., Лопатин С.И., Панин А.И., Панина Н.С. ....241

**Авторский указатель .....245**

# **Пленарные доклады**



**ТЕРМИЧЕСКАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ПРИРОДНЫХ АНТИПЕРОВСКИТОВ И ИХ  
СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ**Авдонцева М.С.<sup>1</sup>, Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>, Золотарев А.А.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,3</sup><sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия<sup>3</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

m.avdontceva@spbu.ru

В классическом представлении антиперовскитами или «обратными» перовскитами называют соединения с перовскитовым типом структуры, где анионы и катионы заменяют друг друга, то есть в качестве основной структурной единицы в данном случае выступают анионоцентрированные октаэдры.

Антиперовскиты интересны с точки зрения проявления ряда уникальных физических свойств, таких как сверхпроводимость, гигантское магнетосопротивление, люминесценция, отрицательное термическое расширение и др. [1, 2].

В данной работе приводятся результаты изучения термического поведения ряда минералов и их синтетических аналогов с подобным типом структуры [3-5], а именно галеита  $\text{Na}_{15}(\text{SO}_4)_5\text{F}_4\text{Cl}$ , шайрерита  $\text{Na}_{21}(\text{SO}_4)_7\text{F}_6\text{Cl}$ , синтетического аналога когаркоита  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$ , накафита  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ , мораскоита  $\text{Na}_2\text{MgPO}_4\text{F}$ , нефедовита  $\text{Na}_5\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}$  и арктита  $(\text{Na}_5\text{Ca})\text{Ca}_6\text{Ba}(\text{PO}_4)_6\text{F}_3$ . В доклад включены данные о термической устойчивости, фазовых переходах, термическом расширении, а также уточнении кристаллических структур низко и высокотемпературных модификаций минералов и их аналогов. Проведен сравнительный анализ и выведены общие закономерности в высокотемпературном поведении.

1. Oudah M. Ikeda A., Hausmann J.N., Yonezawa S., Fukumoto T., Kobayashi S., Sato M., Maeno Y. Superconductivity in the antiperovskite Dirac-metal oxide  $\text{Sr}_3\text{-xSnO}/\text{Nat}$ . Commun. 2016. V.7. P.13617.

2. Xiao H., Xia Z., Liao L., Zhou J., Zhuang J. Luminescence properties of a new greenish blue emitting phosphor  $\text{Na}_5\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}:\text{Eu}^{2+}$  // Journal of Alloys and Compounds. 2012. V. 534(5). P. 97-100.

3. Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Shablinskii A.P., Bocharov V.N., Kasatkin A.V., Krivovichev S.V. Galeite,  $\text{Na}_{15}(\text{SO}_4)_5\text{ClF}_4$ , and Schairerite,  $\text{Na}_{21}(\text{SO}_4)_7\text{ClF}_6$ : Phase Transitions, Thermal Expansion and Thermal Stability. // Symmetry. 2023. V. 15(10). P. 1871.

4. Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Order-disorder phase transition in the antiperovskite-type structure of synthetic kogarkoite,  $\text{Na}_3\text{SO}_4\text{F}$  // J. Solid State Chem. 2015. V.23. P. 42–46.

5. Avdontceva M.S., Krzhizhanovskaya M.G., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N. Polymorphism of  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$ : Crystal structures, thermal stability and structural complexity. 2023. // J. Solid State Chem. 2023. V. 319. P. 23779

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-77-00042). Все исследования проведены с использованием оборудования РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.*

**РАБОТЫ ЛАБОРАТОРИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МАТЕРИАЛОВ  
В СОЗДАНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ И ВОМОЖНОСТЕЙ ПРАКТИЧЕСКОГО  
ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Кочина Т.А., Буслаев Г.С.

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

t-kochina@mail.ru

Лаборатория кремнийорганических соединений и материалов была образована в 1948 г. одновременно с Институтом химии силикатов. Одним из первых заведующих этой лабораторией был выдающийся ученый, автор первой в мире монографии по химии кремнийорганических соединений, профессор Б.Н. Долгов. Он пришел в Институт химии силикатов из ЛГУ в 1952 году. Первоначально лаборатория под его руководством вела исследования в области кинетики и механизмов химических реакций кремнийорганических соединений, содержащих весьма реакционноспособные кремний-водородные связи. История создания органосиликатных материалов или композиций (ОСМ, ОСК)

относится к середине прошлого столетия, когда ИХС получил задание на разработку теплостойких и атмосферостойких (в условиях влажного тропического климата) электроизоляционных покрытий для герметизации проволочных резисторов. Решение указанной задачи было возложено на лабораторию кремнийорганических соединений. Это направление стало основным направлением лаборатории после назначения на должность заведующего лабораторией (1959 г) тогда кандидата химических наук (впоследствии – доктора технических наук, профессора, Заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, Лауреата Государственной премии СССР) Н.П. Харитонов (1918-1985 гг).

После кончины Н.П. Харитонов исследования в этой области возглавил В.А.Кротиков. Необходимо отметить, что исследования, направленные на развитие научных основ получения и изучения свойств органосиликатных материалов были начаты сразу же после первых практических дасижений. Изучались свойства органосиликатных композиций в виде суспензий, характер процессов, происходящих при механической обработке компонентов, процессы отверждения материалов, процессы, происходящие при термообработке, термодеструкция и др.

Уникальные свойства ОСМ сделали их незаменимыми в решении многих научно-технических задач. В ИХС РАН разработаны органосиликатные композиции для создания атмосферостойких, противокоррозионных термостойких, морозостойких, радиационностойких, антиобледенительных и электроизоляционных покрытий. Органосиликатные покрытия нашли широкое применение для защиты от атмосферной коррозии строительных стальных конструкций, технологического оборудования, трубопроводов различного назначения, пролетных строений мостов, стальных и железобетонных конструкций транспортных тоннелей и др.

## **ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Сычев М.М., Чекуряев А.Г., Мякин С.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),*

*Санкт-Петербург, Россия*

*svmjakin@technolog.edu.ru*

Организация по принципу фрактальности характерна для разнообразных объектов в живой и неживой природе, включая ряд растений, кристаллов и т.д., и в целом отражает закономерности расположения их структурных элементов. В строении кристаллических материалов структурная упорядоченность на наноуровне характеризуется строго определенным взаимным расположением атомов или ионов, определяемым трансляцией образуемых ими элементарных ячеек на весь объем материала. Вместе с тем на микроуровне в отношении таких структурных элементов, как частицы наполнителей в композиционных материалах, неметаллические включения в сплавах и т.д., подобной строгой упорядоченности не наблюдается, однако существуют закономерности их пространственного расположения, имеющие статистический характер и в значительной степени определяющие целевые свойства материалов. М.М. Сычевым с соавторами [1 – 5] показано, что эффективным подходом к анализу микроструктурных характеристик многофазных систем является определение их фрактальных параметров.

На основе концепции Цифрового материаловедения [1] выполнена серия исследований фрактальных характеристик различных материалов по данным электронной микроскопии с использованием метода “box counting”, основанного на подсчете числа структурных элементов в фрагментах (ячейках) различного размера, получаемых при разбиении анализируемого изображения микроструктуры. Статистическая обработка полученных результатов позволяет определить следующие параметры, характеризующие микроструктуру материалов:

– фрактальную размерность  $D$ , определяемую из зависимости числа структурных элементов в ячейке от размера ячеек  $x$ , линеаризованной посредством построения в двойных логарифмических координатах  $\ln N = f(\ln x)$  как тангенс угла наклона;

– лакуарность  $\Lambda$  – параметр, характеризующий неравномерность заполнения объема материала исследуемыми структурными элементами (возрастающий с увеличением структурной неоднородности материала):

$$\Lambda = \left(\frac{\sigma}{\mu}\right)^2,$$

где  $\sigma$  и  $\mu$  – соответственно стандартное квадратичное отклонение и среднее число центров масс структурных элементов в анализируемых ячейках;

– масштабную инвариантность  $n$  – предложенный М.М. Сычевым [2] параметр, характеризующий изменение лакуарности при варьировании масштаба (размера ячейки  $x$ ), определяемый из зависимости

$$\Lambda = A \cdot x^{n-3} \quad (\text{или } \ln\Lambda = \ln A + (n-3)\ln x),$$

принимая значения не более 3 и возрастающий с при увеличении степени самоподобия системы при изменении масштаба рассмотрения.

Рассматриваемый подход был применен в отношении изучения взаимосвязи между составом, структурой и свойствами следующих материалов:

– диэлектрических композитов на основе полимерного связующего с сегнетоэлектрическим наполнителем титанатом бария, модифицируемым нанокремнеземными (графен, фуллеренол, нанотрубки) добавками, способствующими повышению однородности распределения наполнителя в полимерной матрице за счет усиления межфазных взаимодействий [2, 3];

– керамических материалов [4];

– нержавеющей сталей, получаемых с использованием аддитивных технологий (3D печати) [2];

– тонких электрохромных пленок на основе оксида вольфрама [2, 5].

Во всех случаях были установлены однозначные корреляции между свойствами исследуемых материалов и фрактальными характеристиками, в частности, улучшение целевых характеристик (диэлектрической проницаемости, твердости, электрохромной эффективности) с уменьшением лакуарности и ростом масштабной инвариантности.

Полученные результаты демонстрируют эффективность рассматриваемого подхода в отношении анализа структуры и прогнозирования свойств различных классов материалов.

1. Sychoy M.M., Chekuryaev A.G., Bogdanov S.P., et. al. Digital Materials Science. 2021. In: Res. Sci. Technol. Educ. Inter-Academia 2021. LNNS. Vol. 422. Springer. Singapore 2021, [https://doi.org/10.1007/978-981-19-0379-3\\_15](https://doi.org/10.1007/978-981-19-0379-3_15).

2. Sychoy M.M., Chekuryaev A.G., Mjakin S.V. Fractal Characterization of Microstructure of Materials and Correlation with Their Properties on the Basis of Digital Materials Science Concept // Chapter in the book “Fractal Analysis – Applications and Updates”. Intech Open Publishers, 2023. DOI: 10.5772/intechopen.1002602.

3. Chekuryaev A.G., Sychoy M.M., Mjakin S.V., et. al. Analysis of Microstructure and Fractal Characteristics of Polymer Based Dielectric Composites with Graphene-Modified Barium Titanate Filler by Box-Counting Method // Glass Physics and Chemistry. 2022, Vol. 48. No. 6, P. 659–663.

4. Chekuryaev A.G., Sychoy M.M., Perevislov S.N., et. al. Digital Characteristics of Microstructure of Composites // Ceramics. 2023. No. 6. P.1067–1077. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020063>.

5. Sychoy M.M., Eruzin A.A., Semenova A.A., et. al. Deposition of Nanostructured Tungsten Oxide Layers by a New Method: Periodic Modulation of the Deposition Angle // Langmuir. 2023. V.39. Iss.35, P.12336–12345. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01290>.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-30019).*

## НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ КАК ОСНОВА СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Чубраева Л.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
lidiach@mail.ru

Основные направления совершенствования электротехнических систем, к которым относятся электрические генераторы, двигатели, трансформаторы, накопители энергии, кабели и пр.:

- совершенствование конструкции электротехнических устройств,

- совершенствование технологических процессов изготовления,
- совершенствование применяемых функциональных материалов (с последующим совершенствованием конструкции и технологии изготовления).

Материалы, которые обеспечивают реализацию определённых функций в активных элементах электротехнических устройств и систем: проводники (резистивные и сверхпроводники), магнитомягкие и магнитотвердые материалы, твердые и жидкие диэлектрики.

Наибольший прогресс в совершенствовании электротехнических устройств за счет улучшения характеристик проводниковых материалов достигается за счет использования сверхпроводников. Сюда относятся низкотемпературные и высокотемпературные сверхпроводники. Их использование позволяет многократно повысить рабочую плотность тока в обмотках, практически полностью исключить омические потери и существенно улучшить массогабаритные характеристики. При этом возникает необходимость создания для сверхпроводникового оборудования новых устройств – криостатов, обеспечивающих поддержание рабочих температур на уровне жидкого гелия (4.2 К) и жидкого азота (77.3 К). В результате применение сверхпроводников привело как к изменениям в конструкции электротехнических комплексов, так и к внедрению новых технологических процессов.

Магнитомягкие материалы используются в основном для изготовления ферромагнитных сердечников и магнитопроводов различных электротехнических устройств. Они могут намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях, имеют малую коэрцитивную силу и узкую петлю гистерезиса. Кроме того, характеризуются низкими потерями в переменных магнитных полях. Это, в частности, низкоуглеродистые электротехнические стали и аморфные сплавы. Изготовление магнитопроводов и магнитных сердечников из низкоуглеродистых сталей представляет собой сложный технологический процесс штамповки элементов магнитопровода, изолирования, сушки и сборки, который хорошо отработан на крупных электромашиностроительных фирмах. Достижения последних лет в области ленточных аморфных железоникелевых сплавов позволили не только упростить в ряде случаев технологические процессы изготовления магнитопроводов, но и расширили спектр возможностей для научных исследований.

Магнитотвердые материалы, т.н. постоянные магниты, изучались давно. Они намагничиваются до насыщения в сильных магнитных полях, имеют широкую петлю гистерезиса и высокие потери при перемагничивании. При этом интерес вызывали два материала для редкоземельных магнитов: Sm-Co и Nd-Fe-B. В последние годы основным магнитотвердым материалом, нашедшим широкое применение как в электротехнике, так и в быту, является Nd-Fe-B. Внедрение этого материала в электротехнику позволило заменить достаточно сложные электрические магниты, состоящие из магнитного сердечника и обмотки, на более простые элементы. Но при этом появился новый технологический процесс намагничивания магнитов перед сборкой, что существенно усложнило саму сборку, но в целом положительно сказалось на совершенствовании электротехнических комплексов.

Диэлектрики – электрическая изоляция на рабочие уровни напряжений до сотен кВ является одним из важнейших элементов, обеспечивающих безаварийность и долговечность работы электротехнических устройств и комплексов. Изоляция высоковольтных конструкций подразделяется на внешнюю и внутреннюю. Внешняя изоляция – это воздушные промежутки и поверхность твердой изоляции в атмосферном воздухе. Внутренняя изоляция – это твердая, жидкая или газообразная изоляция (или их комбинации) внутренних частей электротехнических устройств. К твердой изоляции электрических обмоток относятся лаковое покрытие элементарных проводников и высоковольтная внутренняя изоляция на рабочие напряжения. Постоянное совершенствование электроизоляционных материалов приводит к изменениям в технологических процессах и в конструкции.

Особый интерес представляют жидкие диэлектрики, которые одновременно являются электрической изоляцией и охлаждающей средой. Наиболее распространенные – трансформаторное масло и жидкий хладон R113. Хладон был впервые применен в отечественном сверхпроводниковом турбогенераторе мощностью 20 МВ·А. Контур принудительной циркуляции R113 был дополнен тепловым насосом, что позволило довести КПД турбогенератора почти до 100 %. Потери в медной обмотке статора использовались для горячего теплоснабжения. В настоящее время нами выполняется интересная работа по созданию автономной энергетической установки для спортивного

комплекса в районах Крайнего Севера с использованием R113 в качестве электроизоляционной среды, хладагента генератора и рабочего тела теплового насоса.

Таким образом, разработка новых функциональных материалов и постоянное улучшение существующих характеристик создает необходимую основу для обновления линейки электротехнических устройств и для улучшения технико-экономических показателей нового электротехнического оборудования.

*Работа выполняется при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации.*

## О ПРОЦЕССАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ И САМООРГАНИЗАЦИИ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИСТЕМАХ

Шилова О.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
olgashilova@bk.ru*

Золь-гель технология широко используется в науке и технике для получения технически ценных неорганических и органо-неорганических покрытий. В качестве прекурсоров наиболее часто применяют алкоксиды кремния и титана, такие как:  $(\text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{TEOS}$ ,  $\text{Ti}(\text{OBu})_4 - \text{ТТВ}$  или  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4 - \text{ТТИРТ}$ ). Для улучшения целевых характеристик покрытий в исходные золи вводят модифицирующие добавки (соли, кислоты, полиолы, углеродные и оксидные наночастицы и др.), а также получают органо-неорганические золи, смешивая на стадии синтеза алкоксиды с органическими соединениями – прекурсорами, способными образовывать углеводородные полимерные сетки, например с эпоксидами. Даже небольшие добавки органических или неорганических соединений, придающих новые полезные свойства получаемым материалам и покрытиям, влияют на скорость и полноту протекания гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния и титана, процессы образования структурной сетки золь и, как следствие, вызывают изменения морфологии поверхности получаемых покрытий (рис. 1) [1]. В зависимости от природы и концентрации модификатора образуются неорганогенно-неорганические и органо-неорганические наноструктурированные композитные покрытия.

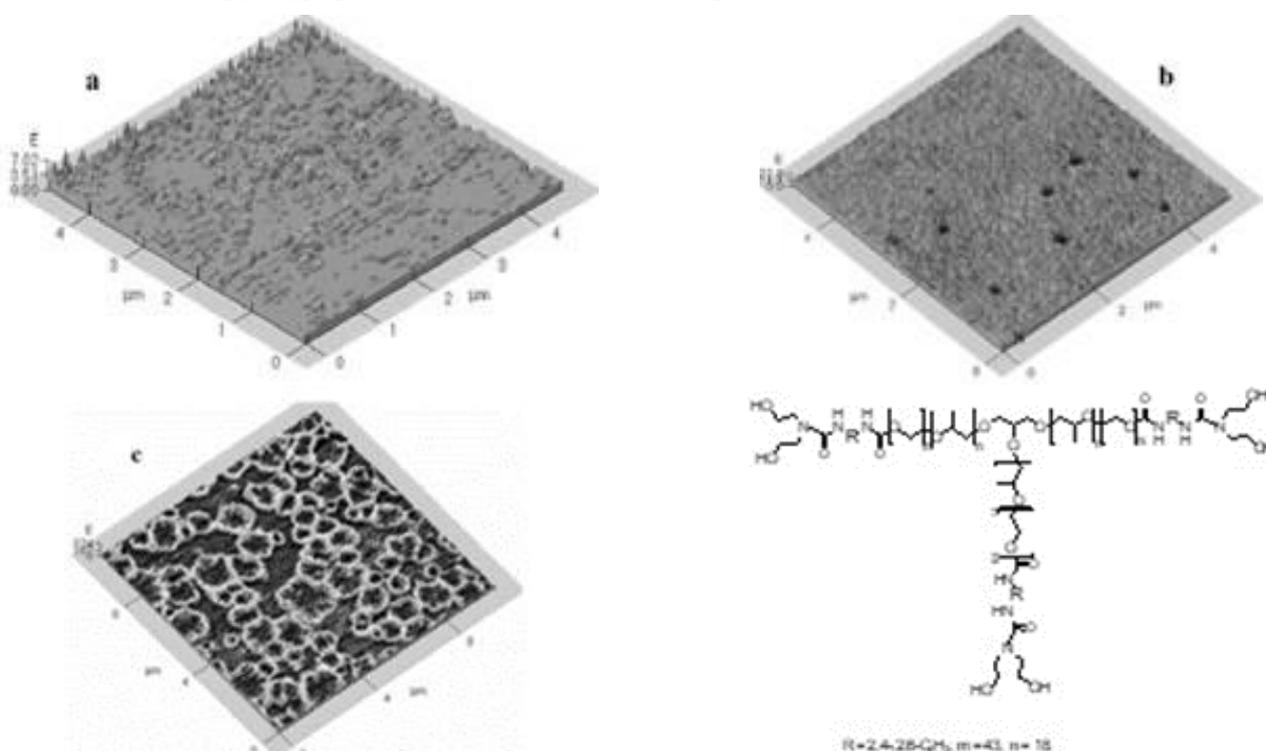


Рисунок 1 – АСМ-изображения поверхности исходной кремниевой пластины (а) и ‘spin-on glass’ пленок, нанесенных на эту пластину из кремнезоль, допированных  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (b) и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  совместно с олигомером разветвленного строения (с). Справа: структурная формула этого олигомера – полигидроксиолигоуратенмочевины,  $\text{MM}=4200$

В докладе будут рассмотрены различные типы морфологии поверхности таких покрытий, полученных из золь на основе TEOS, ТТВ или ТТИРТ, модифицированных неорганическими кислотами и солями В, Pt, Pd, Co, Al, или полиолами, которая формируется в результате процессов нуклеации или спинодального распада на стадии формирования покрытия. Характерным является образование наночастиц, статистически равномерно распределенных в аморфной матрице (Рис. 2) или биконтинуальных структур (Рис. 3) [1]. Последние могут иметь фрактальный характер и даже формировать узоры Тьюринга (рис. 3) [2].

На примере модифицированных эпоксидно-силоксановых покрытий будут проиллюстрированы процессы самоорганизации морфологии поверхности, происходящие под влиянием структурирующего действия наночастиц детонационного наноалмаза, введенного в золь, и микрофазового разделения, в т.ч. с образованием фрагментов с поверхностью минимальной энергии. Будет обсуждаться интересный эффект биоминерализации поверхности покрытий, полученных из золь на основе ТТИРТ и эпоксидной смолы, модифицированных наночастицами  $\text{TiO}_2$ , под влиянием продуктов жизнедеятельности ряда плесневых грибов.

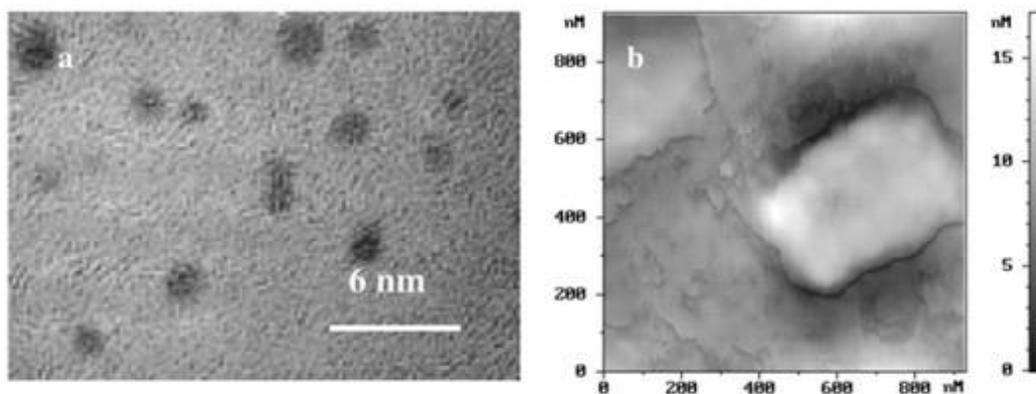


Рисунок 2 – ПЭМ-изображение поперечного сечения (а) и АСМ-изображение (в режиме фазового контраста) (б) поверхности 'spin-on glass' пленки, нанесенной из кремнезоля, допированного  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$

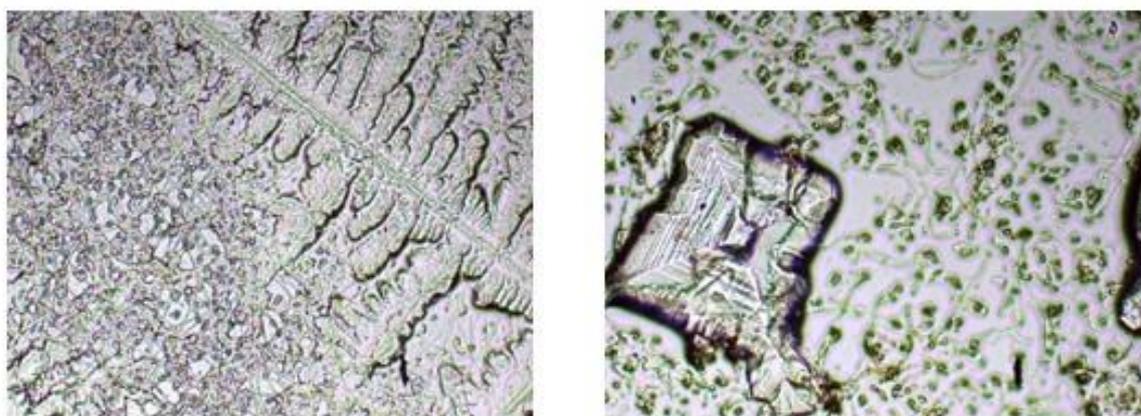


Рисунок 3 – Эффект кристаллизации поверхности тонких пленок, нанесенных на предметные стекла из эпоксидно-титанатного золя, допированного наночастицами  $\text{TiO}_2$ , после инокуляции микромицетами *Cladosporium sphaerospermum* и *Paecilomyces variotii* на 2-е сутки после инкубирования

1. Shilova O.A. Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. Vol. 68. No. 3. P. 387–410.

2. Shilova, O.A. Fractals, morphogenesis and triply periodic minimal surfaces in sol-gel-derived thin films // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. Vol. 95. P. 599–608.

3. Shilova O.A., Vlasov D.Yu., Zelenskaya M.S. et al. Sol-gel derived  $\text{TiO}_2$  and epoxy-titanate protective coatings: structure, property, fungicidal activity and biomineralization effects /Ch. 33. In: Processes and Phenomena on the Boundary Between Biogenic and Abiogenic Nature. Springer, Cham, 2019, p. 619-638.

**Функциональные  
материалы и  
технологии для  
решения задач  
современного  
материаловедения**



**НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ ШИХТА БЕЗВОЛЬФРАМОВОГО  
ТВЕРДОГО СПЛАВА КНТ-16**

*Авдеева Ю.А., Лужкова И.В., Ермаков А.Н.*

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
y-avdeeva@list.ru*

Методом плазмохимического синтеза в низкотемпературной азотной плазме была получен нанокристаллический порошковый продукт шихты безвольфрамового твердого сплава КНТ-16 на основе карбонитрида титана с никель-молибденовой связующей, как показано в [1]. Массовые соотношения исходных компонентов были выбраны в соответствии с ГОСТ 26530-85.

Полученная нанокристаллическая композиция была исследована методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

По данным рентгенографии в состав нанокристаллической шихты КНТ-16 входят титан-молибденовый карбонитрид  $Ti_{1-n}Mo_nC_x$  (пр. гр. Fm-3m,  $a = 0,4287$  нм), металлический Ni (пр. гр. Fm-3m,  $a = 0,3527$  нм) и Mo (пр. гр. Im-3m,  $a = 0,3147$  нм). В качестве примесных фаз можно отметить  $TiO_2$  (пр. гр. P42/mnm,  $a = 0,4588$  нм,  $c = 0,2963$  нм) и NiO (пр. гр. Fm-3m,  $a = 0,4180$  нм).

Электронно-микроскопические исследования показали, что в наночастицах присутствует структура «ядро-оболочка», а их средний размер по данным прямых измерений составляет  $22,0 \pm 0,5$  нм.

Руководствуясь данными рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии, был сформулирован химический механизм образования нанокристаллических частиц со структурой «ядро-оболочка» шихты сплава КНТ-16 в турбулентном потоке газообразного азота и протекающий в условиях закалочной камеры, где скорость охлаждения составляла  $10^5$  °C/с.

Исследуемая нанокристаллическая порошковая композиция была спечена в условиях вакуума при температуре 1500 °C в течение 40 мин. Рентгенографические исследования показали, что в спеченном образце присутствует титан-молибденовый карбонитрид  $Ti_{1-n}Mo_nC_x$  и никель-молибденовая связующая в виде  $Ni_4Mo$ . В ходе электронно-микроскопических исследований спеченного образца был проиллюстрирован тугоплавкий сетчатый каркас, пропитанный интерметаллидной связующей.

1. Ермаков А.Н., Лужкова И.В., Авдеева Ю.А. Композиционный порошок на основе карбонитрида титана и способ его получения. // Патент на изобретение №2782591, дата гос. регистрации в Государственном реестре изобретений РФ 31.10.2022.

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

**ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ 40 ХМ  
МЕТОДОМ ОДНООСНОГО ХОЛОДНОГО ПРЕССОВАНИЯ**

*Аверичев О.А.<sup>1</sup>, Столин А.М.<sup>1</sup>, Аверичева И.Р.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,  
Черноголовка, Россия*

*<sup>2</sup>Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия  
chegoleg@mail.ru*

Одним из видов ресурсосберегающей технологии в области современного материаловедения является твердофазная технология, которая позволяет в значительной степени экономить материал и энергоресурсы при производстве заготовок и изделий различного функционального назначения. Метод одноосного холодного прессования в специальных прессовых формах является одним из примеров данной технологии. Однако, для успешного получения качественных компактных

заготовок (равно как и готовых изделий на их основе) необходимо всестороннее изучение зависимости плотности упаковки частиц от прикладываемого давления, т.е. исследование реологических характеристик поведения того или иного материала в условиях динамического нагружения.

В настоящей работе рассматривается реологический подход к нахождению оптимальных условий прессования тиксотропных материалов на основе стали 40 ХМ (хромомолибденовая сталь) с добавлением воск-полиолефиновой полимерной смеси. Данный вид сплава является востребованным порошковым материалом для приготовления фидстоков с целью производства деталей по МПМ-технологии [2]. Исследование реологических характеристик проводилось на испытательной машине «Instron» в режиме одноосного прессования в стальной закрытой пресс-форме при постоянной скорости нагружения  $V = 2$  мм/мин. Максимальная нагрузка на плунжере пресса составляла 10 кН (или 127 МПа с учетом площади прессуемой заготовки) с выдержкой под нагрузкой 30 сек, после чего нагружение снималось, и заготовка извлекалась из прессовой формы. На основе эксперимента определены реологические характеристики рассматриваемого материала на основе кинетических кривых в координатах  $\sigma = f(\epsilon)$  (напряжение – деформация) и в координатах компрессионной кривой  $P = f(\rho_{\text{отн}})$  (давление - относительная плотность). Нахождение таких зависимостей позволяет определять оптимальные условия прессования в процессе получения заготовок и изделий на их основе и не прибегать к множеству экспериментов в режиме постоянного давления.

1. Аверичев О.А. и др. Твердофазное одноосное прессование новых износостойких полимерных композиций на основе политетрафторэтилена // Композиты и наноструктуры. 2022. №2. С. 140-140. DOI: 10.36236/1999-7590-2022-14-2-130-140

2. Muranov A. N. et al. Specific volume and features of compaction in molding of powder–polymer mixtures with wax–polypropylene binder // Polymer Science, Series D. 2020. Т. 13. С. 228-234.

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3:\text{RE}$**

Акулов Д.А.<sup>1</sup>, Калинин М.О.<sup>1</sup>, Абашев Р.М.<sup>2</sup>, Сюрдо А.И.<sup>2</sup>, Келлерман Д.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

akulov@ihim.uran.ru

Фторфосфаты являются новым классом материалов для твердотельной люминесцентной дозиметрии. Одновременное присутствие двух анионных группировок благоприятно с точки зрения формирования дефектов, которые являются ловушками для электронов и дырок, образующихся при ионизирующем облучении материала. В данной работе в качестве матрицы для твердотельной люминесцентной дозиметрии нами впервые предложен литий-магниевый фторфосфат состава  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ . Показано, что  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$  имеет достаточно высокую интенсивность термолюминесценции (ТЛ) в интервале температур от 40 до 350 °С с максимумом при 180 °С, линейную дозовую зависимость и малый фединг. Однако ТЛ-выход литий-магниевого фторфосфата недостаточен для его практического применения.

Для усиления дозиметрических характеристик  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$  нами использовано два способа: термообработка с использованием микроволнового излучения (СВЧ) и введение редкоземельных элементов (RE) в структуру фторфосфата. Оба способа позволяют существенно повысить чувствительность матрицы, усиление достигает 5-7 раз (рис. 1). Наилучшие характеристики получены при комбинации СВЧ обработки и допирования для образца состава  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3:\text{Dy}_{0.1\%}$ , при этом удалось достичь суммарного усиления ТЛ-выхода примерно в 40 раз (Рис. 1). В работе рассматриваются два механизма усиления термолюминесценции в  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3:\text{RE}$ .

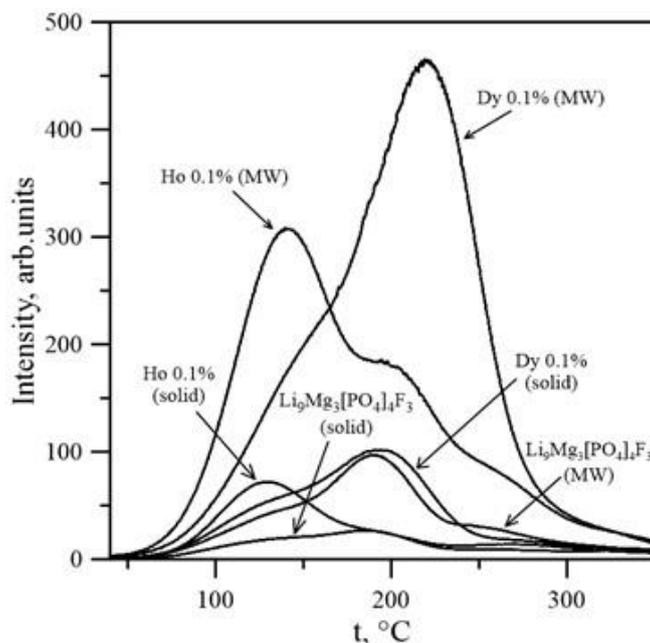


Рисунок 1 – Кривые термолуминесценции для  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3:\text{RE}_{0.1\%}$  ( $\text{RE}=\text{Dy}, \text{Ho}$ ) при твердофазном и микроволновом методах синтеза

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

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ ОРТОФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ ГИДРОКСИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОГО СОСОАЖДЕНИЯ

Албади Я.<sup>1</sup>, Попков В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
albadi.yamen@technolog.edu.ru

Известно, что при термической обработке соосаждённых гидроксидов гадолиния и железа(III) до образования ортоферрита гадолиния ( $\text{GdFeO}_3$ ) протекает ряд физико-химических процессов, включая разложение карбонатных примесей [1,2]. Однако механизм образования нанокристаллического  $\text{GdFeO}_3$ , синтезированного методом соосаждения под воздействием ультразвука, к настоящему моменту не был изучен. Поэтому исследование этих процессов и выявление роли карбонатных примесей в формировании нанокристаллов  $\text{GdFeO}_3$  являются важными фундаментальными и практическими задачами.

В данной работе образец соосаждённых гидроксидов, синтезированный методом ультразвукового соосаждения, исследовали методом синхронного термического анализа (ДСК-ТГА), а затем обрабатывали в интервале температур 650–850 °С в течение 4 часов на воздухе. Продукты термообработки исследовали методами рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Для оценки содержания карбонатов в производных оксикарбоната гадолиния ( $\text{Gd}_2\text{O}_{3-x}(\text{CO}_3)_x$ ) использовались данные ТГА и рентгеновской дифракции.

Установлено, что образование нанокристаллического  $\text{GdFeO}_3$  происходит по двум путям: первичный карбонат-независимый путь, в котором  $\text{GdFeO}_3$  образуется в результате реакции  $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $am\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , и вторичный карбонат-зависимый путь, в котором  $\text{GdFeO}_3$  образуется в результате реакции  $am\text{-Fe}_2\text{O}_3$  с  $c\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , трансформированным из  $h\text{-Gd}_2\text{O}_3$ , образующегося при разложении производных оксикарбоната гадолиния. Полученные результаты указывают на то, что карбонат гадолиния при температуре ~266–426 °С разлагается до  $\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ , который при температуре ~553–601 °С разлагается до  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , который, в свою очередь, при температуре ~776–839 °С разлагается до  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, с помощью физико-химических методов анализа изучен механизм образования нанокристаллического  $GdFeO_3$  при термообработке гидроксидов гадолиния и железа(III), соосаждённых под воздействием ультразвука, и установлена определяющая роль карбонатных примесей.

1. Popkov V. I. et al. The formation of nanocrystalline orthoferrites of rare-earth elements  $XFeO_3$  ( $X = Y, La, Gd$ ) via heat treatment of coprecipitated hydroxides // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87. № 11. P. 2516–2524.

2. Albadi Y. et al. Synthesis of  $GdFeO_3$  nanoparticles via low-temperature reverse co-precipitation: the effect of strong agglomeration on the magnetic behavior // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. V. 11. № 2. P. 252–259.

### **ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Алексеев А.А., Аликина Ю.А.

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

Andre\_alekseev\_2017@mail.ru

Бетон является одним из основных материалов, используемых в строительной промышленности по всему миру. Его преимуществами являются низкая цена, долговечность, доступность составляющих компонентов и способность принимать любую форму. Наиболее широко используемым вяжущим материалом при изготовлении бетона является портландцемент, производство которого ежегодно увеличивается на 9% [1]. Такие темпы роста представляют опасность для состояния окружающей среды из-за большого объема  $CO_2$ , выбрасываемого в атмосферу. Разработка нового вяжущего материала для замены обычного портландцемента, таким образом, приобретает все большее значение.

Подходящей альтернативой портландцементу являются геополимеры, которые представляют собой неоднородные, содержащие аморфные и полукристаллические фрагменты, алюмосиликатные материалы, получаемые поликонденсацией в щелочных средах различных прекурсоров природного (каолинит, галлузит) и техногенного (промышленные золы и сажи) происхождения [1]. Геополимерные материалы в отличие от классического портландцемента обладают более высокой химической и термической устойчивостью, позволяют, путем изменения химического состава, варьировать механические характеристики в относительно широких пределах, а их производство в значительно большей степени экологично [2].

Возможность регулирования свойств геополимера связана с реакционной активностью материала-прекурсора, его морфологией и условиями проведения процесса геополимеризации. По мере протекания процесса геополимеризации в материале-прекурсор последовательно происходят стадии образования алюмосиликатных олигомеров и полимеризации этих олигомеров в полисиалатные сетки ( $-Si-O-Al-O-$ ), пространственная структура и область применения которых существенно зависит от молярного соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$ . Так, при значениях силикатного модуля ниже 3 образуются преимущественно 3D-структуры, выше 3 - более характерно образование 2D-структур [3]. Объемные геополимерные структуры обладают большей жесткостью и могут использоваться для создания геополимерных цементов и инкапсуляции радиоактивных отходов. Область применения 2D геополимерных структур лежит в производстве огне- и теплостойких композитов.

Значительное влияние на процесс геополимеризации и свойства получаемых геополимерных материалов оказывает морфология частиц алюмосиликатных прекурсоров [4]. Так, для природных глинистых минералов галлузита и каолинита, обладающих разной морфологией частиц, наблюдаются различные скорости щелочной активации. По сравнению с геополимерами на основе каолинита, микроструктура, получаемая на основе галлузита является более компактной и однородной, с меньшим количеством непрореагировавших частиц, и, как следствие, обладает большей прочностью на сжатие [4]. Механические и теплофизические характеристики также могут варьироваться в зависимости от пористости получаемого геополимера.

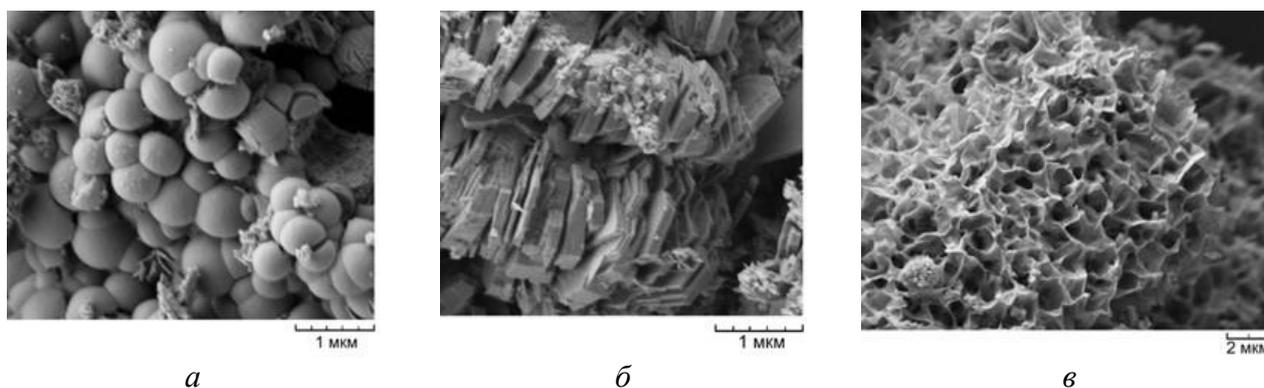


Рисунок 1 – Морфология синтетических алюмосиликатов подгруппы каолинита:  
а - сферы, б - пластины, в – губки

Проведенные ранее работы в лаборатории химии силикатных сорбентов ИХС РАН [5] по синтезу алюмосиликатов подгруппы каолинита и группы смектита с различной морфологией частиц (сферы, пластины, губки, слои) (рис.1) позволят расширить исследование влияния исходных характеристик прекурсора на получаемые геополимеры.

Таким образом, геополимеры, как конструкционный материал, обладают большим потенциалом, однако границы области практического применения данных материалов и факторы, влияющие на их механические и физико-химические свойства, на сегодняшний день являются предметом научных дискуссий и требуют более детального изучения.

1. Mugahed Amran Y.H., Alyousef R., Alabduljabbar H., El-Zeadani M. Clean production and properties of geopolymer concrete; A review // J. Clean. Prod. 2019, DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119679

2. Davidovits J. Geopolymer Chemistry and Applications, 5th edition // Institut Géopolymère, 2020. 674 p.

3. Chemical Structure and Applications [Электронный ресурс] // Geopolymer Institute: [сайт]. [2023]. URL: <https://www.geopolymer.org/science/chemical-structure-and-applications/> (дата обращения: 06.11.2023).

4. Zhang B., Yu T., Guo H., Chen J., Liu Y., Yuan P. Effect of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Molar Ratio on the Microstructure and Properties of Clay-based Geopolymers: A Comparative Study of Kaolinite-based and Halloysite-based Geopolymers // Clays and Clay Minerals. 2022. V. 70. P. 882–902. DOI: 10.1007/s42860-023-00223-x

5. Golubeva O.Yu., Alikina Yu. A., Kalashnikova T. A. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // Applied Clay Science. 2020. V. 199. P.105879. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105879

## РФЭС - ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО В NO СИБУНИТА И НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ананьина А.А., Нартова А.В., Семиколенов С.В., Ковтунова Л.М., Дмитрачков А.М., Квон Р.И.,  
Бухтияров В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*  
a.ananina@alumni.nsu.ru

В области гетерогенного катализа все чаще поднимается вопрос контролируемого влияния носителя катализатора на частицы активного компонента и, соответственно, каталитические свойства системы в целом. Неоднократно показано, что легирование носителя азотом приводит к изменению свойств катализатора: увеличивает термическую стабильность по отношению к спеканию, изменяет его поверхностные свойства, и, как результат, влияет на каталитическую активность и селективность [1].

Наночастицы палладия, нанесенные на углеродный носитель, являются одним из наиболее важных катализаторов в реакциях гидрирования. Значительное влияние на производительность Pd/C катализаторов оказывает химическое состояние палладия [2].

В данной работе предложен метод модифицирования углеродного материала Сибунит обработкой в NO в условиях статического реактора. Было показано, что состав и содержание азотных и кислородных групп в модифицированном Сибуните зависит от условий обработки (температуры и продолжительности), что позволяет контролировать результаты модифицирования. Для определения особенностей и механизма исследуемого процесса был использован метод РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) и адсорбцией N<sub>2</sub>. По данным РФЭС обработка в NO приводит к введению азота в состав –NO<sub>x</sub> групп и пиридинового азота и пиррольного азота. По данным количественного РФЭ-анализа показано, что содержания азота в составе модифицированных Сибунитов отображают следующие тенденции: увеличение температуры и продолжительности газовой обработки в NO приводят к росту суммарного содержания введенного азота, достигающего максимума уже при 180°C и при дальнейшей обработке держащегося постоянным при увеличении доли ‘бескислородного’ азота и уменьшении количества –NO<sub>x</sub> групп. На основании полученных данных предложен механизм модификации Сибунита выгоранием углеродных слоев в NO через превращение кислородсодержащих функциональных групп в NO<sub>x</sub>- группы и далее в пиридиновый и пиррольный азот.

Методами РФЭС и ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) исследованы палладиевые катализаторы, нанесенные на модифицированный и не модифицированный Сибунит. Методом РФЭС показано, что палладий связывается с азотсодержащими группами на поверхности модифицированного носителя. По данным ПЭМ средний размер частиц Pd на модифицированном азотом Сибуните составляет  $2.7 \pm 0.1$  нм, и  $2.8 \pm 0.1$  нм на немодифицированном носителе. При близких значениях средних размеров частиц анализ гистограмм распределения частиц по размерам (РЧР), построенных на основе анализа данных ПЭМ [3], показывает, что в случае модифицированного носителя удастся получить узкое РЧР, тогда как для катализатора на немодифицированном носителе распределение имеет затянутый «хвост» в области крупных частиц. Полученные данные указывают на стабилизацию палладия по отношению к спеканию на модифицированном азотом Сибуните на стадии приготовления.

Предложенная процедура введения азота в углеродный материал проста в реализации, позволяет варьировать количество введенного азота и состав функциональных групп, и при этом хорошо воспроизводима, что важно для практических применений.

1. Philippe Serp, Bruno Machado. Carbon (Nano)materials for Catalysis // Nanostructured Carbon Materials for Catalysis, RSC Catalysis Series. 2016. N. 23. P.1-45.

2. Arrigo, R., Hävecker, M., Wrabetz, S., Blume, R., Lerch, M., McGregor, J., Su, D. S. Tuning the Acid/Base Properties of Nanocarbons by Functionalization via Amination // Journal of the American Chemical Society. 2010. V.132. N. 28. P. 9616-9630.

3. Нартова, А.В., Матвеев, А.В., Машуков, М.Ю., Белоцерковский, В.А., Санькова, Н.Н., Кудинов, В.Ю., Окунев, А.Г. // Кинетика и катализ. 2023. Т.64. №4. С. 457-465.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4).*

## **ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНИРОВАННОГО СПЕКАНИЯ АРМИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>**

Арлашкин И.Е.<sup>1,2</sup>, Кузнецов А.С.<sup>2</sup>, Седанова Е.П.<sup>3</sup>, Перевислов С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщиков, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, Томск Россия

iarlashkin@mail.ru

В настоящее время большой практический интерес вызывают МАХ-фазы, которые представляют собой семейство тройных слоистых соединений, отвечающих условной формуле Mn+1AX<sub>n</sub>, где М – переходный металл d-группы; А – металл р- группы; Х – углерод, азот, бор [1]. Эти материалы обладают высокими прочностными свойствами, малой плотностью, высокой тепло- и

электропроводностью, стойкостью к коррозии и к термическим ударам, а главное - хорошо поддаются механической обработке.

Работы, направленные на получение МАХ-фаз именно в качестве армирующих добавок (ключевым фактором, определяющим это является размер зерна), на сегодняшний день отсутствуют. Предполагается, что при проведении комбинированного спекания (предварительная термообработка в вакуумной печи, консолидация полученных образцов кремнием, повторный синтез на установке искрового плазменного спекания) возможно увеличить средний размер кристаллитов и выход целевого продукта за счёт короткого времени повторной термической обработки (5–10 мин.).

В качестве исходных компонентов использовали порошки: Ti (марка ПТМ-1, содержание основной фазы — 99,0%, ООО «Плазмотерм», Россия); Si (содержание основной фазы — 99,8%, размер  $d < 20$  мкм, ООО «Плазмотерм», Россия); TiC (содержание основной фазы — 99,5%, размер  $d = 3–5$  мкм, ООО «Плазмотерм», Россия); углерод (марка К-354, ООО ТПК «Инфрахим», Россия). Порошки замешивали в вибрационной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 2 часов. Для минимизации испарения кремния в исходную шихту добавляли его избыток, что способствует полноте протекания химических превращений [2]. В качестве мелящих тел использовали высокоплотный нитрида кремния. Намол мелящих тел составил 0,1%. Из порошков в металлических прессформах при давлении 80 МПа формовали образцы диаметром 30 мм. Полученные компакты помещали в корундовый контейнер, обложенный графитовой бумагой и термообработывали (процесс синтеза) в течение 1 ч в вакуумной печи СНВЭ-1,7.3.1,7/20 при температуре 1400 °С.

Затем образцы измельчали вручную в агатовой ступке, к полученному порошку добавляли 5 масс. % Si, полученную смесь перемешивали по методу, описанному выше. Методом искрового плазменного спекания в вакууме на установке Thermal Technology SPS 10–4 проводили повторный синтез образцов (графитовые прессформы диаметром 20 мм).

Рентгенофазовой анализ порошков и полученных материалов проводили на дифрактометре Shimadzu-XRD 7000S, оснащённым 1280-канальным высокоскоростным детектором OneSight. Качественный анализ выполнялся в пакете программ Crystallographica Search-Match с использованием базы данных PDF-4. Количественный анализ содержания кристаллических фаз выполнен по методу Ритвельда в программном пакете Powder Cell. В таблице 1 представлены ключевые характеристики полученных образцов.

Таблица 1. Образцы, полученные методом искрового плазменного спекания.

Состав	Предварительная обработка	Содержание $Ti_3SiC_2$ , об. %	Средний размер кристаллитов по ОКР, нм
3Ti/1,2Si/2C	Спекание в вакуумной печи: 1400 °С, 1 час выдержки. Затем добавка 5 масс. % Si	59,3	39
Ti/1,2Si/2TiC		77,8	34,03
Ti/1,2Si/2TiC	отсутствует	15,2	15,32

За счёт применения метода комбинированного спекания удалось повысить выход целевого продукта, а также более чем в два раза увеличить средний размер кристаллитов (по сравнению с составом без предварительной обработки). Полученные данные говорят о возможности применения метода комбинированного спекания для получения МАХ-фаз с вытянутой структурой зерна. Такие материалы могут быть использованы в качестве армирующей добавки для различных композиционных материалов.

1. Медведева Н. И., Еняшин А. Н., Ивановский А. Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида  $Ti_3SiC_2$  // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. № 4. С. 806–822.

2. Perevislov S. N, Arlashkin I. E, Lysenkov A. S. Physical and Mechanical Properties of  $Ti_3SiC_2$ -Based Materials // Refractories and Industrial Ceramics. 2022. V. 63. №. 2. P. 215–219.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01227, <https://rscf.ru/project/23-79-01227/>*

**ФОРМИРОВАНИЕ SiC НАНОТРУБОК «СВЕРХУ-ВНИЗ»**

Астраханцева В.А.<sup>1</sup>, Буравлев А.Д.<sup>1,3,4,5</sup>, Мохов Д.В.<sup>2</sup>, Кузьмин В.А.<sup>1</sup>, Кукушкин С.А.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>СПбГЭТУ "ЛЭТИ", Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>СПбАУ РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Университет при МПА ЕвразЭС, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup>ИАП РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>6</sup>ИПМаш РАН, Санкт-Петербург, Россия

astrakhantseva.00@mail.ru

В последние десятилетия квазиодномерные карбидкремниевые (SiC) наноструктуры (НС) привлекли к себе пристальное внимание, благодаря своим уникальным свойствам и, как следствие, многообещающим применениям в энергетике, силовой электронике, наноэлектронике, медицине и т.д. На сегодняшний день уже были получены различные квазиодномерные SiC НС, имеющие различную морфологию, такие как нанопроволоки, наноиголки, нанотрубки, наноремни и др. Существует два подхода к изготовлению подобных структур: "сверху-вниз" и "снизу-вверх". Подход "снизу-вверх" - это сборка отдельных атомов и молекул в более крупные наноструктуры (механизмы ПЖК [1] и ПКК [2]). В то время как согласно стандартному подходу "сверху-вниз" [3] изготовление SiC НС может осуществляться путем прямого травления SiC-подложки. С его помощью можно создавать высокоупорядоченные НС с контролируемым размером и расположением. Однако, для многих применений не требуется создание высокоупорядоченных наноструктур. Так, например, для катодов, анодов, газовых сенсоров и т.д. прежде всего важна большая площадь рабочей поверхности, которую можно достичь используя плотно упакованные, разориентированные массивы НС.

В данной работе продемонстрирован новый способ формирования SiC НТ "сверху-вниз". Также были разработаны способы по отделению синтезированных SiC НС от Si подложек, основанные на химическом травлении.

1. Chen S., Ying P., Wang L., Gao F., Controlled growth of SiC flexible field emitters with clear and sharp tips // RSC Advances. 2014. Т. 4. № 16. С.8376-8382.
2. Chen J., Shi Q., Xin L., Liu Y., Liu R., Zhu X., A simple catalyst-free route for large-scale synthesis of SiC nanowires // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Т. 509. № 24. С.6844-6847.
3. Bosi M., Rogdakis K., Zekentes K., Fabrication of Silicon Carbide Nanostructures and Related Devices // Advancing Silicon Carbide Electronics Technology II. 2020. Т. 69. 233-275.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ Pd-Zn/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА**

Ахралович Е.О.<sup>1,2</sup>, Юрпалова Д.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, Омск, Россия

<sup>2</sup>Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск, Россия  
akhralovich@bk.ru

Этилен является важным полупродуктом нефтехимической промышленности, поскольку его используют в производстве полиэтилена, этанола и других продуктов [1]. Перспективным вариантом получения этилена является селективное гидрирование ацетиленна, который предварительно может быть получен окислительным пиролизом метана. Традиционным катализатором гидрирования является нанесенный палладий, который проявляет высокую активность, но невысокую селективность и стабильность. Для улучшения свойств палладия проводят его модифицирование Zn, Mn, Ag, Ga, Cu и другими металлами. Введение второго металла приводит к образованию биметаллических частиц, что повышает селективность реакции. Перспективным модификатором палладия является цинк за счет способности образовывать интерметаллические частицы PdZn тетрагональной структуры [2]. Известно, что центрами закрепления металлов на поверхности углеродных носителей могут являться функциональные кислородсодержащие группы [3], однако вопрос о закреплении металлов на таких центрах недостаточно изучен. Целью данной работы

являлось изучение закрепления нитратных солей палладия и цинка на поверхности углеродного материала Сибунит (С), а также изучение влияния последовательности нанесения предшественников металлов и температуры их восстановления на свойства Pd-Zn/С образцов в реакции селективного гидрирования ацетилен в этилен.

В качестве носителя применяли углеродный мезопористый материал Сибунит ( $S_{уд} = 336 \text{ м}^2/\text{г}$ , фр. 0,2-0,4 мм) окисленный 5% раствором азотной кислоты. В качестве предшественников активного компонента и модификатора были выбраны растворы  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , соответственно. Для получения серии Pd-Zn/С катализаторов, проводили два последовательных этапа синтеза: сначала наносили предшественник одного из металлических компонентов, сушили ( $120^\circ\text{C}$ , 2 ч) и подвергали восстановительной обработке в  $\text{H}_2$  при 200 или  $500^\circ\text{C}$  в течение 3 ч; затем проводили нанесение предшественника второго компонента с последующими стадиями сушки и термообработки в  $\text{H}_2$  ( $500^\circ\text{C}$ , 3 ч). Содержание Pd в образцах составляло 0,5 % масс., а Zn – 0,31 % масс. Качественное и количественное определение кислородсодержащих групп в образцах проводили методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования по Боэму, соответственно. Каталитические испытания в реакции гидрирования ацетилен проводили в проточном реакторе при  $T = 25 - 200^\circ\text{C}$ .

С помощью метода ИК-спектроскопии было установлено, что образцы Сибунита после нанесения нитратных солей палладия или цинка и обработки в токе водорода содержат на своей поверхности О-содержащие функциональные группы. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей С-О в фенольных, С-О-С в лактонных и С=О в карбоксильных группах. Результаты количественного определения перечисленных групп методом обратного потенциометрического титрования по Боэму показали, что нанесение нитрата палладия с последующей обработкой в  $\text{H}_2$  при  $200^\circ\text{C}$  сопровождается значительным снижением концентрации поверхностных карбоксильных групп (в 2.7 раза) при практически неизменном содержании других О-группировок. В то время как нанесение нитрата цинка с последующей обработкой в  $\text{H}_2$  при  $200^\circ\text{C}$ , напротив, приводит к сокращению числа фенольных групп (в 6.1 раз) при приблизительном сохранении концентрации других О-групп. Полученные данные позволяют предположить, что закрепление палладия на поверхности Сибунита происходит преимущественно с участием поверхностных карбоксильных групп, а закрепление цинка – с участием фенольных.

Введение цинка в Pd/С катализатор приводит к снижению его активности в реакции гидрирования ацетилен, но при этом повышается селективность и выход этилена. Наибольший эффект (выход этилена ~80%) достигается при последовательном нанесении на Сибунит нитратных солей палладия и цинка с восстановлением нанесённых предшественников в  $\text{H}_2$  при  $500^\circ\text{C}$ , по сравнению с образцом, полученным при совместном нанесении предшественников (выход этилена ~74%), что может быть связано с образованием большего числа биметаллических активных центров в Zn/Pd/С катализаторе. Предполагается, что более тесный контакт Pd и Zn обеспечивается равномерным распределением нитрата цинка по поверхности Pd/С катализатора, уже содержащего металлические частицы палладия и фенольные поверхностные кислородсодержащие группы, необходимые для закрепления  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ .

1. Николаев С.А., Занавескин Л.Н., Смирнов В.В. и др. Каталитическое гидрирование примесей алкинов и алкадиенов в олефинах. Практические аспекты // Успехи химии. 2009. №6. С. 248 - 265.

2. Glyzdova D.V., Vedyagin A.A., Tsapina A.M. [et al]. A study on structural features of bimetallic Pd-M/С (M: Zn, Ga, Ag) catalysts for liquid-phase selective hydrogenation of acetylene // Applied Catalysis A, General. 2018. V.563. P.18-27.

3. Polyanskaya E.M., Taran O.P. Study of functional groups on the surface of the oxidized carbon material Sibunit by acid-base titration and XPS // Bulletin of Tomsk State University. 2017. № 10. P.35-39.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390011-4). Авторы благодарят научного сотрудника ЦНХТ ИК СО РАН, к.х.н. Арбузова А.Б. за исследование образцов методом ИК-спектроскопии.*

## СТРУКТУРА КВАЗИЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ МОД В СТЁКЛАХ

Бабин Д.В.<sup>1,2</sup>, Конюх Д.А.<sup>1</sup>, Бельтюков Я.М.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Академический университет имени Ж.И. Алфёрова Российской академии наук,

Санкт-Петербург, Россия

babin.2002@bk.ru

Изучение колебательных особенностей стеклообразных материалов и установление их общих свойств является важной задачей физики неупорядоченных систем. Структура аморфного вещества отличается от кристаллической неупорядоченным расположением атомов, что приводит к ряду существенных отличий в их свойствах: зависимость теплопроводности и теплоемкости от температуры, избыточная плотность колебательных состояний при температурах порядка 5–20 К (бозонный пик), и др. Как известно, низкочастотные особенности аморфных материалов обусловлены разными типами колебаний. Одним из них являются квазилокальные колебания - долгоживущие колебания аномально мягких участков. Они определяют основной вклад в рассеяние акустических фононов и существенно влияют на распространение звука [1]. Их исследование осложнено рядом факторов, в том числе влиянием на их статистические свойства структурного коррелированного беспорядка, который проявляется в аморфном состоянии вещества.

Для изучения структурных особенностей квазилокальных колебаний нами применены методы молекулярной динамики и методы теории коррелированных случайных матриц. Ранее теория случайных матриц успешно применялась для описания бозонного пика и критерия Иоффе-Регеля в аморфных твердых телах [2, 3]. Результаты молекулярно-динамических расчетов разных модельных стекол показывают, что количество и структурные свойства квазилокальных колебаний сильно зависят от процессов и скоростей охлаждения, влияющих на образование аномально мягких участков в стеклах. При этом пространственная структура мягких мод описывается уравнением диффузии на малых масштабах, соизмеримых с масштабом Иоффе-Регеля в стеклах. Этот результат согласуется с результатами теории случайных матриц, которая позволила определить наиболее важные статистические свойства пространственной структуры квазилокальных мод.

1. Buchenau U. et al. Interaction of soft modes and sound waves in glasses // Phys. Rev. B 46, 2798, 1992.

2. Beltukov Y.M., Kozub V.I., Parshin D.A. Ioffe-Regel criterion and diffusion of vibrations in random lattices // Phys. Rev. B, 87, 134203 (2013).

3. Conyuh D.A., Beltukov Y.M. Random matrix approach to the boson peak and Ioffe-Regel criterion in amorphous solids // Phys. Rev. B, 103, 104204 (2021).

*Работа выполнена при поддержке гранта Совета по грантам Президента Российской Федерации № МК-1893.2022.1.2.*

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ГРУППИРОВОК В СТЕКЛАХ Na<sub>2</sub>O – BaO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПО ДАНЫМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС

Барабанов Н.М.<sup>1,2</sup>, Тюрнина Н.Г.<sup>2</sup>, Тюрнина З.Г.<sup>2</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия  
barabanovnikita14@gmail.com

Структура боратных стекол составлена из плоских треугольников BO<sub>3(s)</sub>, которые объединяются в борксольные кольца. Введение в состав таких стекол оксидов щелочных и щелочноземельных металлов приводит к образованию тетраэдров бора BO<sub>4</sub><sup>-</sup>, повышающих связность структуры. Однако, начиная с определенной концентрации модификаторов, группировки BO<sub>4</sub><sup>-</sup> разрушаются и образуются треугольники BO<sub>3(as)</sub> с немостиковыми атомами кислорода, что серьезно сказывается на свойствах стекла. Тем не менее характер таких изменений для тройных оксидных систем изучен в малой степени.

В работе исследован характер изменения доли различных структурных группировок в боратном стекле с фиксированным содержанием оксидов-модификаторов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Для исследования были синтезированы натрий-барий-боратные стекла с общим содержанием оксидов модификаторов равным 33.3 мол.%. Исследования комбинационного рассеяния света проводились на установке SENTERRA II с  $\lambda_{ex} = 532$  нм в спектральном диапазоне 200 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

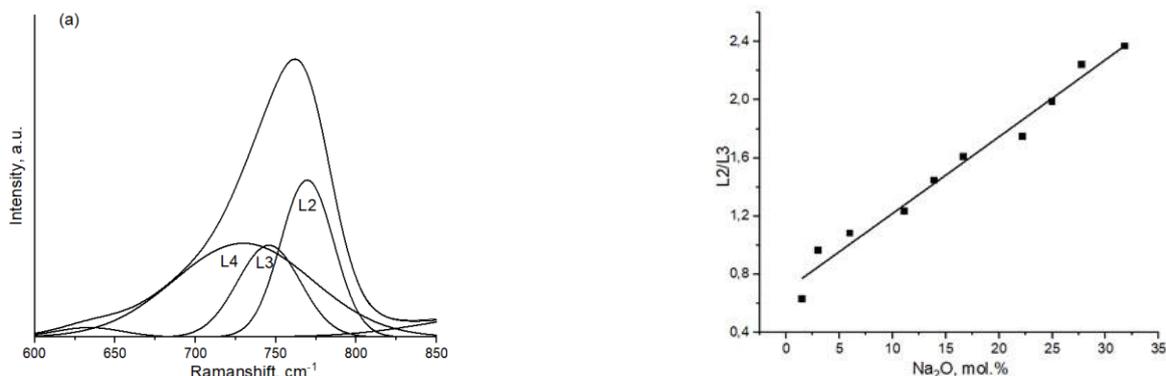


Рисунок 1 – Деконволюция спектральной области 600-850  $\text{cm}^{-1}$  для образца с 11,1 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  (а) и зависимость отношения интегральных интенсивностей полос L2 и L3 от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  (б)

В данной работе особое внимание уделялось полосам в спектрах КРС с максимумами при 761 и 1431  $\text{cm}^{-1}$ . Метод деконволюции низкочастотной полосы позволяет определить тенденцию перераспределения ди-триборатных группировок с двумя атомами бора в тетраэдрической координации в триборатные группировки с одним. Для этого спектральную область 600-850  $\text{cm}^{-1}$  представляют как суперпозицию гауссовых линий. Форма и протяженность контура данной спектральной области определяет количество гауссовых линий необходимых для описания, которое в данной работе равнялось трем, рисунок 1(а). Полоса L2 в таком случае, согласно [1], отражает содержание триборатных группировок, а полоса L3 – ди-триборатных. Исходя из этого по соотношению интегральных интенсивностей полос L2 и L3 удалось проследить, что по мере замены  $\text{BaO}$  на  $\text{Na}_2\text{O}$  в боратном стекле происходит перераспределение ди-триборатных группировок в триборатные, что свидетельствует об уменьшении доли четырехкоординированного бора, рис.1(б).

Деконволюция спектральной области 1150-1650  $\text{cm}^{-1}$  в то же время позволяет количественно оценить изменения, связанные с группировками бора в тетраэдрической координации, рисунок 2(а). В этой области число гауссиан для описания равнялось четырем. Линии H6 и H7 отражают количество треугольников бора с немостиковыми атомами кислорода  $\text{BO}_{3(as)}$ , а линии H4 и H5 симметричные треугольники  $\text{BO}_{3(s)}$ . Исходя из условий 1 и 2 [2]:

$$\text{BO}_{3(s)} + \text{BO}_4^- = \frac{x}{1-x}$$

$$\text{BO}_{3(s)} + \text{BO}_{3(as)} + \text{BO}_4^- = 1,$$

удаётся оценить изменения в основных структурных группах. Результаты расчетов представлены на рисунке 2 (б).

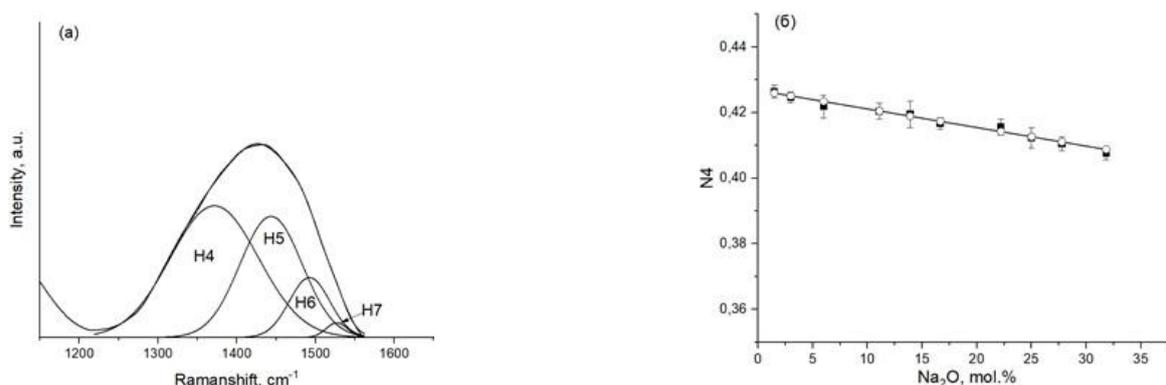


Рисунок 2 – Деконволюция спектральной области 1150-1600  $\text{cm}^{-1}$  для образца с 1,5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  (а) и зависимость доли  $\text{BO}_4^-$  от содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  (б)

Таким образом, было установлено, что в тройных боратных стеклах с BaO и Na<sub>2</sub>O в качестве модификаторов доля BO<sub>4</sub><sup>-</sup>, образованная за счет BaO, выше, чем за счет Na<sub>2</sub>O. Абсолютное значение концентрации этих группировок снижается при увеличении содержания щелочного компонента в составе.

1. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. Structural investigation of sodium borate glasses and melts by Raman spectroscopy. III. Relation between the rearrangement of super-structures and the properties of glass // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 321. p. 157–168.

2. Doweidar H., Damrawi G.El., Zaibani M.Al. Distribution of species in Na<sub>2</sub>O – CaO – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses as probed by FTIR // Vibrational Spectroscopy. 2013. V. 68. p. 91–95.

## НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Беляева К.А.

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

kbeliaeva031@gmail.ru

Синтез ценных продуктов из отходов растительного сырья является важнейшей задачей промышленности. Бентонитовые глины являются одними из наиболее перспективных катализаторов, позволяющих решить данную проблему.

Благодаря специфическому строению каркаса кристаллической решётки и развитой межфазной поверхности, монтмориллонитовые глины обладают превосходными адсорбционными и ионообменными свойствами. Наличие кислотных центров Льюиса и Бренстеда на поверхности монтмориллонитов обуславливают наличие у них каталитической активности. В то же время использование природных материалов ограничено разнообразием их фазового и химического состава, значительно варьирующегося в зависимости от месторождения и глубины забора пробы, а также невозможностью контроля пористо-текстурных характеристик, свойств поверхности, морфологии и размера частиц. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности при разработке новых эффективных катализаторов для тонкого органического синтеза.

Целью данной работы является изучение влияния химического состава синтетических монтмориллонитов на распределение активных центров на поверхности, с целью их дальнейшего применения в качестве алюмосиликатных катализаторов для тонкого органического синтеза. Образцы монтмориллонита были синтезированы в гидротермальных условиях (350 °С, 700 атм., 72 ч.) в лаборатории химии силикатных сорбентов Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Образец	Состав по синтезу	Химический состав, мас. %				S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	ξ -потенциал, мВ
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O		
Al 0	Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	54.1	-	32.5	0.1	188	-33.6
Al 0.2	Na <sub>1.8</sub> Al <sub>0.2</sub> Mg <sub>1.8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	58.1	5.3	18.3	3.5	320	-37.0
Al 1.0	Na <sub>1.0</sub> Al <sub>1.0</sub> Mg <sub>1.0</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	53.0	22.8	8.0	2.7	464	-34.1

По результатам исследования поверхности образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (рисунок 1) можно заключить, что изменение химического состава образцов оказывает влияние на распределение активных центров на поверхности монтмориллонитов. Состав Al 1.0 характеризуется наибольшим количеством активных центров как кислотной, так и основной природы, при этом преобладающими являются слабокислые Бренстедовские кислотные центры, что позволяет его использовать в качестве алюмосиликатного катализатора для тонкого органического синтеза.

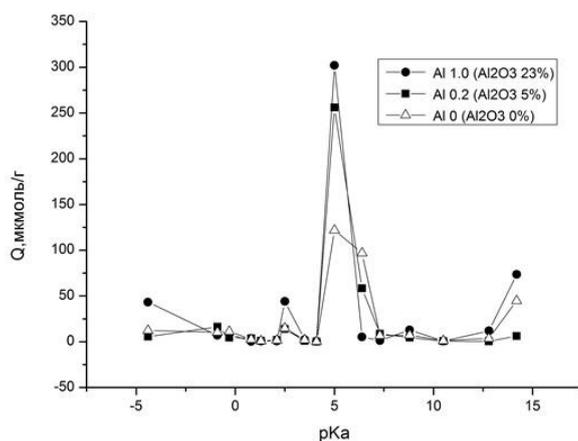


Рисунок 1 – Распределение активных центров на поверхности монтмориллонитов с различным содержанием оксида алюминия

## ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С-Fe-Co НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗИРОВАННОГО ХИТОЗАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ

Биндюг Д.В.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия  
denis-bindyug@yandex.ru*

В последние десятилетия стали очень популярными исследования, касаемые нанобъектов; в частности, много внимания уделяется каталитическим свойствам наноразмерных катализаторов, так как их активность проявляется гораздо сильнее по сравнению с аналогами более крупных размеров. Каталитические свойства определяются и, соответственно, регулируются различными факторами, среди которых можно отметить химический состав металлических частиц, тип решетки, степень её дефектности, форму, размеры и морфологию самих частиц. Одними из самых распространенных и недорогих металлов-катализаторов являются кобальт и железо [1].

Целью работы является получение пористых наноконкомпозитов С-Fe-Co на основе ИК-пирилизированного хитозана и изучение зависимости их фазообразования, морфологии и дисперсности от содержания металлов.

Суть метода ИК-пирилиза заключается в карбонизации хитозана с образованием графитоподобной структуры и восстановлении металла под действием ИК-излучения. Для активации поверхности углеродной матрицы при отжиге хитозана полимер был пропитан щелочью. Получены образцы с температурой отжига 500 °С, мольным соотношением углерода и использовавшейся щелочи С: КОН = 3 : 1 и исходным содержанием металлов по отношению к массе полимера, равным 5, 8, 10, 12 и 15 % с мольным соотношением Fe : Со = 1 : 1.

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ подтвердил, что в образцах примерно соблюдается заданное соотношение Fe : Со, т.е. 1 : 1.

Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие во всех образцах ОЦК-фазы, являющейся твердым раствором Fe–Со. с содержанием 53 массовых долей, % Со, и параметром решетки, равным 0,2851 нм. Содержание твердого раствора было определено по зависимости параметра решетки от содержания кобальта в твердом растворе FeСо, основанной на экспериментальных данных [2]. Средний размер ОКР в образцах составил от 5 до 9 нм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены средние размеры биметаллических частиц, которые составили от 8 до 13 нм.

1. Vasilev A.A., Efimov M.N., Bondarenko G.B. et al. Fe–Co alloy nanoparticles supported on IR pyrolyzed chitosan as catalyst for Fischer-Tropsch synthesis // Chem. Phys. Lett. 2019, V. 730. p. 8–13.

2. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 224.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$**

Бобрева Л.А., Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева  
ФИЦ КНЦ РАН, Анатимы, Россия  
l.bobreva@ksc.ru*

Интенсивное развитие современной электронной техники требует постоянного совершенствования технологий монокристаллов ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ), являющегося важным функциональным нелинейно-оптическим материалом. Тонкие особенности структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$  могут быть сформированы при создании конкретного материала путем легирования кристалла или варьирования свойств расплава. В зависимости от области применения кристалла выбирают подходящий тип легирующей примеси (щелочноземельная, редкоземельная, переходные металлы) и ее концентрацию.

Использование редкоземельной примеси (Gd, Er, Tb и т.д.) повышает эмиссионные свойства кристалла [1]. Такие кристаллы обладают возможностью лазерной генерации на активных ионах редкоземельных элементов с одновременным самоудвоением частоты лазерного излучения [2].

В докладе приведены результаты сравнительных исследований фоторефрактивных свойств, дефектности и структурной однородности монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.002-0.26 мас.%).

Метод фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) показал, что для кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.003 мас.%) характерен наибольший угол рассеяния, что свидетельствует о максимальных фоторефрактивных свойствах. Фоторефрактивный эффект проявляется и в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$  (0.002-0.26 мас.%) в виде проявления запрещенной правилами отбора линии с частотой  $635 \text{ см}^{-1}$ . Интенсивность данной линии возрастает с увеличением числа катионов  $\text{Gd}^{3+}$ , что свидетельствует о росте фоторефрактивного эффекта и сильному искажению кислородных октаэдров  $\text{NbO}_6$  в легированном кристалле  $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ . Изменения наблюдаемые в спектрах КРС коррелируют с изменениями на ИК-спектрах в области валентных колебаний ОН-групп. Установлено, что в области малых концентраций легирующей примеси гадолиния на ИК-спектре наблюдается уменьшение ширины полос поглощения. Вхождение примеси гадолиния с концентрацией 0.26 мас.% приводит к существенной деформации кислородного октаэдра из-за большого ионного радиуса катиона гадолиния и увеличению длин О-О. На ИК спектре регистрируется новая полоса поглощения с частотой  $3488 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая комплексному дефекту  $\text{V}_{\text{Li}}\text{-OH}$ .

1. Bermúdez V., Serrano M., Tornero J., et al. Er incorporation into congruent  $\text{LiNbO}_3$  crystals // Solid State Communications. 1999. V. 112. I. 12. P. 699-703.

2. Алешина Л.А., Кадетова А.В., Сидорова О.В. Структурные особенности легированных кристаллов ниобата лития // Труды КНЦ РАН: Химия и материаловедение. 2018. V. 9. С. 493-497.

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПРИЗМ И НАНОПЛАСТИН СЕРЕБРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ  
ПОЛИОЛАМИ ЕГО СОЛЕЙ С ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Борисенко Т.А., Логутенко О.А., Воробьев А.М., Титков А.И.

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
tanya.borisenko.97@mail.ru*

В последние годы наночастицы серебра активно изучаются из-за своих уникальных свойств, которые зависят от их размера и формы, что открывает множество возможностей для технологических применений, таких как антибактериальные, антистатические, криогенные сверхпроводящие или биосенсорные материалы [1–2]. Среди всех известных методов синтеза полиольный метод широко используется для получения наноразмерных металлических или оксидных частиц различных типов.

Цель настоящей работы состояла в разработке метода получения нанопластин серебра, стабилизированных оксиэтилированной карбоновой кислотой, которые могут представлять интерес для создания новых композиций электропроводящих чернил и паст для 2D- и 3D-печати.

Исследовано влияние различных факторов, таких как температура, время, концентрации реагентов на морфологию и размер частиц серебра. В результате проведенных исследований, восстановлением 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата серебра в этиленгликоле в присутствии и в отсутствии глюкозы получены нанопластины серебра треугольной и шестиугольной формы. Полученные частицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ). Показано, что в отсутствие МЭУК в системе образуются бесформенные многогранники размером 200–800 нм. По данным РФА, полученный продукт представляет собой металлическое серебро. В присутствии МЭУК образуются пластины серебра разного размера и толщины. Установлено, что с увеличением мольного отношения МЭУК к серебру от 0,5:1 до 3:1 выход гексагональных нанопластин серебра растет, они становятся более однородными и меньшими по размеру.

Исследовано влияние температуры на свойства и морфологию образующихся частиц. Показано, что при комнатной температуре процесс восстановления протекает крайне медленно с образованием наночастиц серебра размером 2–5 нм. При повышении температуры до 40°C через 5 часов восстановления образуется смесь треугольных и гексагональных нанопластин серебра с длиной ребра 150–200 и 100–150 нм соответственно и толщиной примерно 30 нм. Кроме того, в полученном порошке присутствуют многогранники неправильной формы. При дальнейшем повышении температуры до 60–100°C растут скорость восстановления и выход конечного продукта, однако доля пластин в нем уменьшается. При 130°C количество гексагональных нанопластин резко уменьшается, а конечный продукт состоит в основном из неправильных многогранников размером от 200 до 600 нм. При температуре 150°C образуются сильно агрегированные частицы Ag<sub>2</sub>S целью повышения выхода нанопластин серебра исследовано влияние глюкозы на процесс восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата серебра этиленгликолем при мольном отношении МЭУК:Ag = 3:1. Показано, что при мольном отношении глюкозы к серебру 1:1 при 40°C образуются пластины длиной и толщиной 140 и 35 нм соответственно, с выходом 64%. При мольном отношении глюкозы к серебру 1:2 и при 30°C выход пластин составляет 57%, а их длина и толщина – 240 и 40 нм соответственно. При мольном отношении глюкозы к серебру 1:4 в тех же условиях конечный продукт состоит на 60% из пластин длиной около 130 нм и толщиной около 40 нм, и на 40% из полиэдров. В присутствии щелочи, при мольном отношении Ag:NaOH 1:0,1, в тех же условиях удается увеличить выход пластин до 70%. При этом их длина составляет 160 нм, а толщина уменьшается до 25 нм.

Таким образом, исследована зависимость структурных характеристик наночастиц серебра, образующихся при восстановлении ионов серебра в этиленгликоле в присутствии оксиэтилированной карбоновой кислоты, от условий их синтеза, в отсутствие и в присутствии глюкозы. Найдены условия получения нанопластин серебра треугольной и гексагональной формы. Показано, что присутствие глюкозы позволяет снизить температуру восстановления, увеличить выход нанопластин до 70% и уменьшить их толщину до 25 нм.

1. Torreggiani A., Jurasekova A., D'Angelantonio M., Tamba M., Garcia-Ramos J .V., Sanchez-Cortes S. // *Colloids Surf. A*. 2009. Vol.339. P.60-67.
2. Lee Y., Choi J R., Lee K R., Stott N E., Kim D.// *Nanotechnology*. 2008. Vol.19(41). 415604.

## **СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА MEL МЕТОДОМ ПАРОФАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

**Брагина А.А.<sup>1,2</sup>, Бабина К.А.<sup>1,2</sup>, Пархомчук Е.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

bragina@catalysis.ru

Цеолиты – это микропористые алюмосиликаты с упорядоченной системой пор и каналов. Цеолит ZSM-11 (структурный тип – MEL) имеет схожее с ZSM-5 (структурный тип – MFI) строение: пересекающиеся каналы размером 0.55 нм, причем в структуре цеолита ZSM-5 под прямым углом

пересекаются прямые и синусоидальные каналы, в то время как в структуре ZSM-11 имеются только прямые каналы. Цеолит ZSM-11 является более эффективным катализатором по сравнению с ZSM-5 в таких процессах, как гидроизомеризация парафинов, каталитический пиролиз тяжелых нефтей, конверсия метанола в углеводороды [1]. Из-за схожести данных структур получение чистой фазы MEL и определение фазового состава по РФА являются комплексными задачами. Для получения чистой фазы MEL используются дорогостоящие темплеты, такие как N,N-диэтил-3,5-диметилпиперидиния гидроксид [2], 1-этил-6-азония-спиро-[5,5]-ундекан [3].

Основной проблемой микропористых цеолитных катализаторов является низкая степень использования поверхности вследствие диффузионных ограничений. Эффективность использования катализатора может быть увеличена за счет наличия мезопор. Различают межкристаллические и внутрикристаллические мезопоры. Для создания внутрикристаллической мезопористости используют дополнительные темплеты во время синтеза или постсинтетическую обработку. Межкристаллические мезопоры образуются при агрегации наночастиц цеолита. В свою очередь, получение наноразмерных кристаллов цеолита в традиционном гидротермальном синтезе является трудоемкой задачей. Для получения наноразмерных цеолитов синтез проводят при низких температурах в течение длительного времени, а необходимость продолжительного центрифугирования приводит к низкому выходу конечного продукта и большим объемам сточных вод. Метод парофазной кристаллизации, который заключается в отсутствие прямого контакта твердой и жидкой фазы во время синтеза, позволяет упростить и ускорить процедуру получения нанокристаллов цеолита за счет образования агрегатов из наночастиц [4].

В данной работе синтезированы фазово чистые образцы цеолита ZSM-11 методом парофазной кристаллизации с использованием ТВАОН в качестве единственного темплата. Для изучения влияния темплата на морфологию кристаллов были получены образцы сравнения ZSM-5 с использованием ТРАОН в качестве темплата. Образцы готовились из реакционных смесей с одинаковым мольным соотношением ( $Si/Al = 60$ ), старение реакционной смеси проводили при  $90^{\circ}C$  в течение 3 суток, парофазную кристаллизацию – в атмосфере насыщенных паров воды при  $180^{\circ}C$  в течение 24 ч.

По данным РФА полученные образцы являются высококристаллическими и не содержат аморфной фазы. Образцы ZSM-11 содержат чистую фазу MEL без примесей MFI, о чем свидетельствуют смещенный влево единственный рефлекс в диапазоне  $2\theta = 45 - 46^{\circ}$  и отсутствие плеча у рефлексов в районе  $23 - 25^{\circ}$ . Образцы ZSM-5 представляют собой агрегаты из нанокристаллов с размером  $80 - 130$  нм, образцы ZSM-11 состоят из агрегатов нанокристаллов с размером  $15 - 20$  нм (Рис. 1).

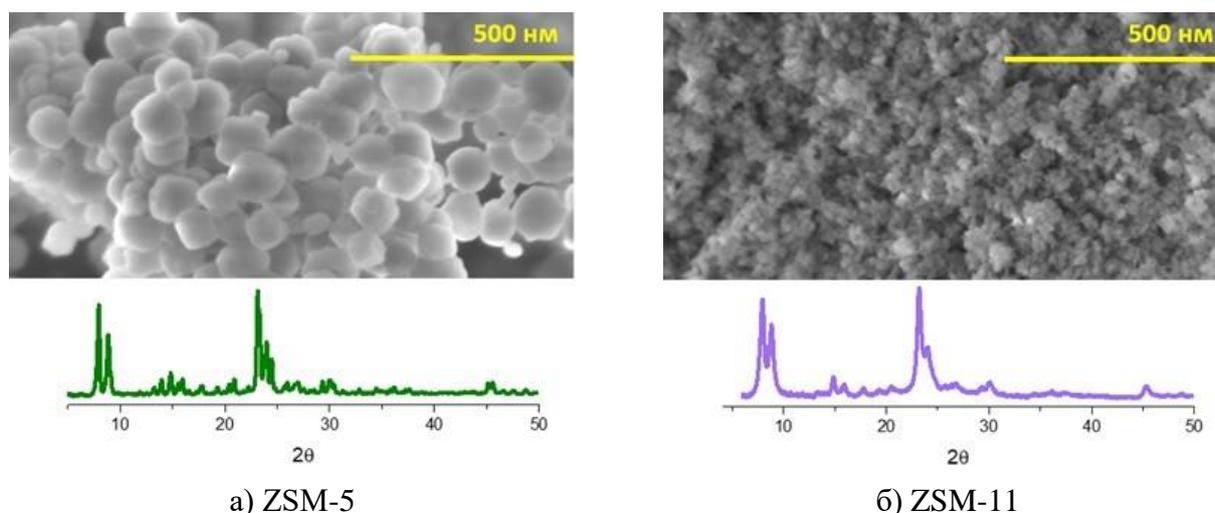


Рисунок 1 – Снимки сканирующей электронной микроскопии полученных образцов

Также по данным низкотемпературной адсорбции азота все образцы обладают высокими значениями удельной поверхности ( $450 - 500$  м<sup>2</sup>/г) и объема мезопор (не менее  $0.6$  см<sup>3</sup>/г).

Таким образом, предложенный метод парофазной кристаллизации позволяет получить

наночастицы цеолита MEL при использовании единственного темплата – тетрабутиламмония гидроксида. Впервые получены нанокристаллы цеолита MEL размером 15 – 20 нм методом парофазной кристаллизации.

1. Wang X. et al. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2017, vol. 122, pp. 1231–1244.
2. Terasaki O. et al. *Chemistry of Materials*, 1996, vol. 8, pp. 463–468.
3. Millini R. et al. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2002, vol. 142, pp. 61–68.
4. Bragina A.A. et al. *Petroleum Chemistry*, 2023, vol. 63, pp. 158–166.

## **СИНТЕЗ И ДИАГНОСТИКА ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Бузовкин С.С.<sup>1</sup>, Рыбина А.А.<sup>1</sup>, Гукетлов А.М.<sup>2</sup>, Мишаев Х.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия  
sergey.bu2015@gmail.com*

Нanomатериалы на основе многокомпонентных полупроводниковых оксидов металлов представляют интерес для совершенствования свойств газовых сенсоров, катализаторов, а также во многих других областях применения. В ряде случаев при выборе оптимальных соотношений и условий синтеза они обладают улучшенными свойствами по сравнению с бинарными соединениями. Так, трехкомпонентные соединения в системе Zn-Sn-O показывают больший сенсорный отклик к парам органических растворителей, чем бинарные оксиды ZnO и SnO<sub>2</sub>. Иерархические 3D структуры Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> в форме цветов позволяют определять пары этанола при 380 °С. Тонкие слои ZnSnO<sub>3</sub> могут быть использованы для создания сенсора формальдегида, работающего при температуре 100 °С.

Целью данной работы являлась разработка сенсорных наноструктур станната цинка и выбор оптимальных условий синтеза. В качестве метода получения была выбрана гидротермальная обработка предварительно выращенных наностержней оксида цинка. Метод гидротермального синтеза позволяет получать наностержни оксида цинка с управляемыми геометрическими размерами [1, 2]. Последующее их модифицирование позволяет независимо осуществлять контроль морфологии и химического состава синтезируемых нанообъектов.

Синтез включает следующие этапы. Для получения слоя наночастиц оксида цинка водный раствор ацетата цинка в воде наносился на подложку с помощью центрифуги с последующим отжигом при 500 °С. Следующим этапом было выращивание наностержней на полученных ранее наночастицах гидротермальным методом. Рост происходил в автоклаве в водном растворе нитрата цинка и гексаметилтетрамина при 85 °С в течение 60 минут. После этого образцы промывали и отжигали при 500 °С. Заключительным шагом было формирование наноструктур станната цинка гидротермальным методом в водно-спиртовом растворе станната калия и мочевины при 170 °С с последующим отжигом при 500 °С.

Проведено исследование влияния времени гидротермальной обработки и концентрации раствора на состав поверхности полученных наноструктур станната цинка [3]. Для этого был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (K-Alpha, Thermo Scientific, США). На всех обзорных спектрах наблюдаются пики элементов, соответствующих химической формуле исследуемых материалов, а также углерод, всегда присутствующий на поверхности. Показано, что увеличение времени и концентрации раствора приводит к разрушению исходных наностержней оксида цинка [4]. На основе этих данных были выбраны оптимальные условия синтеза (концентрация станната калия в растворе 0.005 моль/л, мочевины – 0.156 моль/л, время 30 минут) [5]. Для этого образца энергия связи уровня олова Sn3d соответствует олову со степенью окисления 4+ (486.4 эВ – подуровень Sn3d<sub>5/2</sub>, 494.8 эВ – подуровень Sn3d<sub>3/2</sub>). Эти значения совпадают с энергией связи олова в соединениях станната цинка.

Отклик полученных данным методом сенсорных слоев на основе станната цинка исследовали при воздействии паров метанола и изопропилового спирта (концентрация 1000 ppm), а также

ацетона (1500 ppm), температура детектирования - 250 °С. Показано, что максимальное значение отклика наблюдается к парам изопропилового спирта и составляет 7.3. При этом отклик наноструктур станната цинка ко всем исследуемым газам превышает отклик исходных наностержней оксида цинка. Увеличение отклика многокомпонентных оксидов может быть объяснено наличием на их поверхности адсорбционных центров с различными свойствами. Быстродействие таких структур по сравнению с бинарными оксидными слоями также существенно улучшается.

Таким образом, гидротермальная обработка наностержней оксида цинка и образование структуры станната цинка приводит к улучшению их сенсорных свойств. Полученные результаты представляют интерес для создания чувствительных элементов адсорбционных полупроводниковых газовых сенсоров, позволяющих эффективно детектировать органические соединения в воздухе.

1. Рябко А.А., Бобков А.А., Налимова С.С., и др. Газочувствительность наноструктурированных покрытий на основе наностержней оксида цинка при комбинированной активации // Журнал технической физики. 2022. Т. 92. № 5. С. 758-764.

2. Nalimova S., Shomakhov Z., Bobkov A., et al. Sacrificial doping as an approach to controlling the energy properties of adsorption sites in gas-sensitive ZnO nanowires // Micro. 2023. Т. 3. № 2. С. 591-601.

3. Шомахов З.В., Налимова С.С., Шурдумов Б.З. и др. Наноструктуры станната цинка для газовых сенсоров с высоким быстродействием // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. № 14. С. 726-735.

4. Налимова С.С., Шомахов З.В., Мошников В.А., и др. Исследование формирования слоев станната цинка методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал технической физики. 2020. Т. 90. № 7. С. 1132-1135.

5. Шомахов З.В., Налимова С.С., Кондратьев В.М., и др. Изменение энергетики поверхностных адсорбционных центров ZnO при легировании оловом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2023. № 8. С. 58-63.

## **МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОТУБУЛЯРНОГО ГИДРОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ СОЕДИНЕНИЯМИ КОБАЛЬТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ**

Быстревский И.Д., Гатина Э.Н., Масленникова Т.П.

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

bis-ilja2009@yandex.ru

Наноматериалы являются неотъемлемой частью практически всех современных производств и технологических процессов. На данный момент активно исследуются возможности улучшения свойств уже применяемых в промышленности наноструктур, в частности нанотрубок. Также актуален вопрос получения различных многокомпонентных нанообъектов. Нанотрубки обладают высокой удельной поверхностью, а за счет своей трубчатой морфологии способны сохранять вещества в своем внутреннем канале, т.е. использоваться как наноконтейнеры. Достаточно легко формируют частицы с тубулярной морфологией слоистые гидросиликаты, где это происходит из-за несоответствия геометрии молекулярных слоев в структуре. Данные материалы за счет введения в их состав различных элементов могут изменять или приобретать новые свойства, что важно с точки зрения практического применения. Одним из наиболее простых и удобных способов для подобной модификации является гидротермальная обработка растворами солей соответствующих элементов.

Целью данного исследования является изучение влияния гидротермальной обработки растворами солей кобальта на структуру, состав, термические свойства нанотрубок гидросиликата никеля. Кобальт благодаря широкому спектру уникальных свойств активно применяется в промышленности, в частности в литий-ионных аккумуляторах. Нанотубулярный гидросиликат никеля также предлагается как перспективный материал для данной отрасли [1]. Также большой интерес представляют никель-кобальтовые катализаторы.

Исходные нанотрубки были синтезированы в гидротермальных условиях по известной методике [2]. Последующая гидротермальная обработка проводилась в растворах нитрата, хлорида и

сульфата кобальта при температурах 140-220 °С. Для модифицированных образцов был проведен рентгенофазовый и элементный анализ. С использованием СЭМ были получены микрофотографии образцов. Методом ДСК-ТГ были зафиксированы изменения в термическом поведении полученных материалов.

В ходе исследования было установлено, что гидротермальная обработка нанотрубок раствором нитрата кобальта при температуре более 180 °С и времени обработки более 4 часов приводит к формированию фазы оксида кобальта  $Co_3O_4$ . Отношение кобальта к никелю в данном материале составляет ~ 1:4. Обработка растворами хлорида и сульфата кобальта приводит к разрушению трубчатой структуры гидросиликата при температуре свыше 220°С.

1. Храпова Е.К., Ежов Е.С., Румянцев А.М., и др. Нанотубулярный гидросиликат никеля и продукты его термического отжига в качестве анодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 12. С.1317-1327.

2. Корыткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg, Fe, Co, Ni) $_3Si_2O_5(OH)_4$  // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36. № 1. С.69-78.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008).*

### **ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА, ФОРМЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ ОТ УСЛОВИЙ ПОЛИОЛЬНОГО СИНТЕЗА**

Воробьёв А.М., Логутенко О.А., Борисенко Т.А., Титков А.И.

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия  
voralexmih@mail.ru*

В последние годы существенно возрос интерес к получению наночастиц никеля, что вызвано возможностью их применения в катализе, суперконденсаторах, биосенсорах, а также в магнитных и сверхпроводящих устройствах [1]. Кроме того, никель значительно дешевле, чем серебро и золото, и это делает его более привлекательным металлом с экономической точки зрения.

Наиболее перспективным методом получения наночастиц никеля является полиольный синтез, в котором в качестве восстановителей используют алифатические полиолы, являющиеся не только реакционной средой, но и стабилизаторами, ограничивающих рост частиц и препятствующих их агрегации. Данный метод является относительно простым в применении, поскольку для его проведения не требуется сложного и дорогостоящего оборудования или специальных условий. Кроме того, он позволяет контролировать размер и морфологию образующихся наночастиц, а также степень их агрегации.

Также в данной работе исследована возможность их дополнительной стабилизации полиакрилатом натрия различной молекулярной массы. Исследовано влияние условий синтеза, таких как температура, тип полиола и молекулярная масса полиакрилата натрия на размер и морфологию наночастиц, образующихся при восстановлении формиата никеля гидразингидратом.

Ранее нами было показано [2-3], что при температуре ниже 120°С восстановление формиата никеля гидразингидратом в этиленгликоле (ЭГ) и пропиленгликоле (ПГ) не происходит. В интервале температур от 120 до 140°С продуктами восстановления формиата никеля в ЭГ являются нанокристаллические частицы никеля со средним размером около 100 нм в диаметре, которые образуют нанопроволоки длиной до 10 мкм (рис. 1, а). При восстановлении формиата никеля в ПГ в диапазоне температур от 130 до 140 °С образуются нанопластины никеля со средним диаметром 60 нм (рис. 1, б), причем их морфология не меняется при изменении условий реакции.

При введении в систему дополнительного стабилизатора - полиакрилата натрия (ПАНа), морфология наночастиц меняется в зависимости от его молекулярной массы. Показано, что, независимо от типа выбранного полиола, в присутствии 5-кратного избытка ПАНа с молекулярной массой 1200, вместо анизотропных наноструктур и нанопластинок, получают сферические наночастицы никеля с диаметром 10-30 нм и довольно однородным распределением по размеру (рис 1, в). При введении в систему 5-кратного избытка ПАНа с молекулярной массой 8000, образуются

агрегированные наночастицы со средним диаметром 200 нм (рис. 1, г). Таким образом, чем больше молекулярная масса полимера, тем больше размер образующихся частиц [4].

Исследованы магнитные свойства наночастиц никеля с различной морфологией (рис. 2). Как видно из рисунка, для всех образцов наблюдается явление магнитного гистерезиса, что указывает на то, что полученные наночастицы являются ферромагнитными.

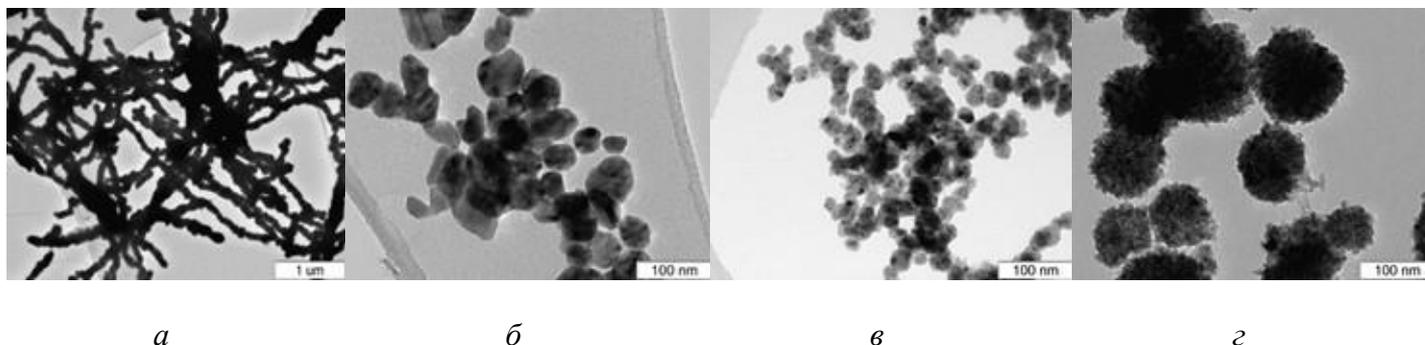


Рисунок 1 – ПЭМ микрофотографии наночастиц, полученных при восстановлении формиата никеля в ЭГ(а), ПГ (б), стабилизированных ПАНа-1200 (в) и 8000 (г)

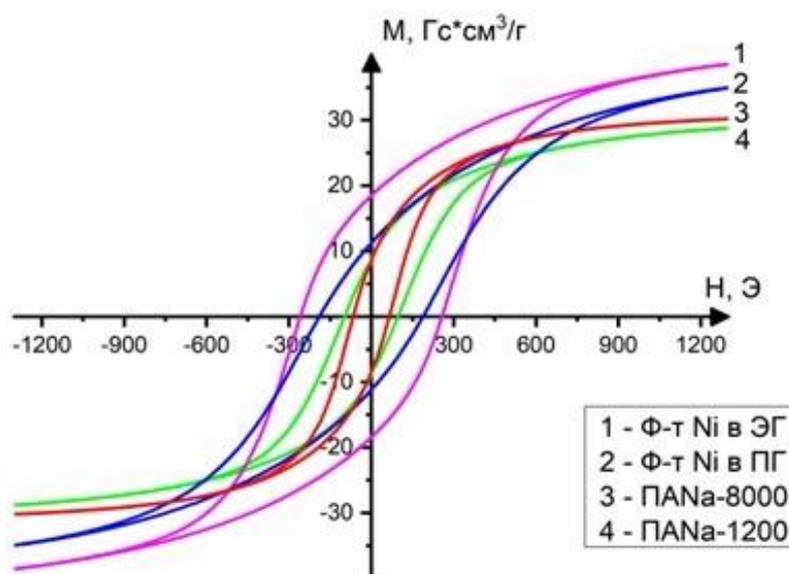


Рисунок 2 – Кривые магнитного гистерезиса полученных наночастиц никеля

1. Губин С.П., Кокшаро Ю.А., Хомутов Г.Б., Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - № 6. - С. 539–574.

2. Получение наночастиц никеля восстановлением его формиата в этиленгликоле / Логутенко О.А., Титков А.И., Воробьев А.М., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З. // Химия в интересах устойчивого развития. - 2016. - Т. 24. - № 5. - С. 619-626.

3. Characterization and growth mechanism of nickel nanowires resulting from reduction of nickel formate in polyol medium / Logutenko O.A., Titkov A.I., Vorob'yov A.M., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z. // J. Nanomater. - 2016. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/9058686>.

4. Effect of molecular weight of sodium polyacrylates on the size and morphology of nickel nanoparticles synthesized by the modified polyol method and their magnetic properties / O.A.Logutenko, A.I.Titkov, A.M.Vorob'yov, D.A.Balaeв, K.A.Shaikhutdinov, S.V.Semenov, Y.M.Yukhin, N.Z.Lyakhov // European Polymer Journal. - 2018. - Vol. 99. - P. 102-110. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.12.017>

## ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ

### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>: ТЕРМОДИНАМИКА, ИСПАРЕНИЕ, МОДЕЛИРОВАНИЕ

Ворожцов В.А.<sup>1</sup>, Федорова А.В.<sup>1,2</sup>, Лопатин С.И.<sup>1,2</sup>, Шилов А.Л.<sup>1</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
v.vorozhcov@rambler.ru

В настоящей работе процессы испарения образцов системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Исследованные образцы получены методом твердофазного синтеза на основе индивидуальных Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub> с двумя отжигами при максимальной температуре 1373 К в течение суммарно 80 часов и идентифицированы методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа с привлечением метода Ритвельда.

Процессы испарения керамики на основе системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> изучены на масс-спектрометре MS-1301 с использованием сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры. При температурах 1400-1600 К наблюдались свидетельства восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образцах рассматриваемой системы до FeO, что ранее установлено для индивидуального Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нагревании [1]. Таким образом, данные, полученные при температурах выше 1600 К, позволили определить термодинамические свойства системы FeO-TiO<sub>2</sub>.

Показано, что при температуре 1760 К основными молекулярными формами пара над расплавами системы FeO-TiO<sub>2</sub> являются Fe, FeO и кислород. При указанной температуре определены концентрационные зависимости парциальных давлений пара Fe, FeO и O<sub>2</sub>, а также активностей FeO в расплавах рассматриваемой системы при содержании FeO до 68 мол. %. Привлечение полинома Вильсона [2] позволило впервые оценить избыточную энергию Гиббса, энтальпию смешения и избыточную энтропию в системе FeO-TiO<sub>2</sub>, которые свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности. Полученные экспериментально значения активностей FeO в системе FeO-TiO<sub>2</sub> оптимизированы на основе теории Баркера [3], что позволило рассчитать относительные числа связей различного типа в модельной решётке расплава.

1. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с.

2. Orye R.V., Prausnitz J.M. Multicomponent equilibria—the Wilson equation // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1965. Т. 57. №. 5. С. 18-26.

3. Barker J.A. Cooperative orientation effects in solutions // *The Journal of Chemical Physics*. 1952. Т. 20. №. 10. С.1526-1532.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00254).*

## ГИДРОФОБИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO: ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО ХВОСТА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛА

Воронов А.С., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

a.s.woronow@yandex.ru

Магнитные жидкости (МЖ) обладают уникальным сочетанием текучести и способности взаимодействовать с магнитным полем, представляя большой интерес для практических применений в областях энергетики, биомедицины.

Перспективным материалом для создания различных МЖ являются наночастицы магнетита. Для предотвращения процессов их окисления и потери магнитных свойств предложено использовать слои органических и неорганических материалов; однако первые не демонстрируют достаточную защитную функцию, а вторые часто имеют толщину, превышающую диаметр наночастиц, что в значительной степени ухудшает их магнитные свойства. Кроме того, часто в качестве жидкой фазы в МЖ используются неполярные растворители – керосин, гептан и другие, что вынуждает проводить гидрофобизацию поверхности магнитных наночастиц.

В данной работе в качестве материала защитного слоя был использован оксид цинка, который

представляет собой биосовместимый широкозонный полупроводник, легко образующийся в мягких условиях. Гидрофобизация полученных наночастиц типа ядро-оболочка проводилась с использованием жирных кислот, содержащих в своём составе 6, 8, 9, 12 и 18 атомов углерода (принятые условные обозначения – С6, С8, С9, С12, С18, соответственно).

Согласно данным РФА, и ядра, и композитные наночастицы содержали кристаллическую фазу только магнетита. По данным ПЭМ, средний диаметр ядра  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составил 13.8 нм, толщина слоя  $\text{ZnO}$  – 1.3 нм; полученные значения хорошо согласуются с размерами кристаллитов и величинами удельной поверхности. Наличие химически адсорбированных молекул модификатора на поверхности оксидной оболочки было доказано методом ИК-спектроскопии.

Седиментационная устойчивость суспензий полученных наночастиц в полярном/неполярном растворителях была изучена методом турбодиметрии; продемонстрировано, что она закономерно падает/возрастает с увеличением длины углеводородного хвоста, соответственно.

По данным вибрационной магнитометрии модифицированные образцы демонстрируют суперпарамагнитное поведение при комнатной температуре. Намагниченность в поле напряжённостью 18000 эрстед уменьшается примерно на 40% при переходе от С6 к С18.

Таким образом, нами разработана и апробирована методика гидрофобизации магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ . С позиции сохранения их магнитных характеристик и устойчивости оптимальным модификатором для гидрофобизации магнитных компонентов МЖ является лауриновая кислота.

*Автор выражает благодарность специалистам Ресурсных центров СПбГУ: РЦ РДМИ, РЦ МАСВ, РЦ «Нанотехнологии», РЦ ИТКН, РЦ ОЛМИВ за помощь в проведении исследований.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО НИОБАТА ВИСМУТА, А ТАКЖЕ СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГИБРИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Габдрахманов Р.Р., Минич Я.А., Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st106778@student.spbu.ru*

Слоистые перовскитоподобные оксиды являются интересными объектами исследования. Актуальность данного структурного типа соединений определяется широким спектром их физико-химических свойств. Особую значимость представляет способность слоистых оксидов вступать в топохимические реакции и реакции ионного обмена. Органо-неорганические гибриды на основе протонированных форм слоистых оксидов в настоящее время представляют собой новый перспективный класс материалов, свойства которых можно изменять путем целенаправленной модификации как органических, так и неорганических компонентов. Получаемые таким образом соединения рассматриваются как перспективные материалы, обладающие фотокаталитическими, каталитическими, магнитными и люминесцентными свойствами [1].

Настоящая работа посвящена синтезу органо-неорганических гибридов на основе ниобата  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  путем его протонирования и последующей интеркаляции и графтинга межслоевого пространства органическими соединениями. Для исследования полученных образцов были задействованы методы рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии,  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, СНН элементного анализа, термогравиметрии, сканирующей электронной микроскопии, значения ширины запрещенной зоны рассчитывались из данных спектроскопии диффузного отражения.

В рамках работы ниобат  $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$  был синтезирован керамическим высокотемпературным методом. Протонированную форму получали по реакции ионного обмена с использованием концентрированной азотной кислоты. Синтез органо-неорганических гибридов  $\text{HBiNb}_2\text{O}_7$  с н-бутиламином и рядом спиртов и фенолов осуществлялся с использованием сольвотермального и сольвотермально-микроволнового нагрева. Было обнаружено, что в результате графтинга фенолами меняется цвет и светопоглощение образцов, с белого, соответствующего поглощению в УФ области спектра на желтый соответствующий поглощению в видимой области спектра, что подтверждается

уменьшением ширины запрещенной зоны. Таким образом данный подход может быть использован для получения новых фотокатализаторов, активных в видимой области спектра.

1. Johnsson M., Lemmens P. Crystallography and chemistry of perovskites // Handb. Magn. Adv. Magn. Mater., 2007, vol. 4, pp. 1–9.

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ЛЮМИНОФОРОВ СЕМЕЙСТВА BODIPY И ПРИМЕНЕНИЕ В СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Гаврилова А.Н.<sup>1</sup>, Молчанов Е.Е.<sup>1</sup>, Бобров А.В.<sup>1</sup>, Блохина П.М.<sup>1</sup>, Борисовская Е.П.<sup>1</sup>,  
Шушкова А.С.<sup>1</sup>, Марфин Ю.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия,

<sup>2</sup>Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия  
annagavrilova424@gmail.com

Люминофоры семейства BODIPY зарекомендовали себя как высокочувствительные молекулярные сенсоры. Простота химической модификации позволяет получить селективный сенсорный отклик на большинство аналитов. Данное качество открывает возможности применения флуоресцентных сенсоров на основе BODIPY в таких областях, как техника, медицина, пищевая и химическая промышленность.

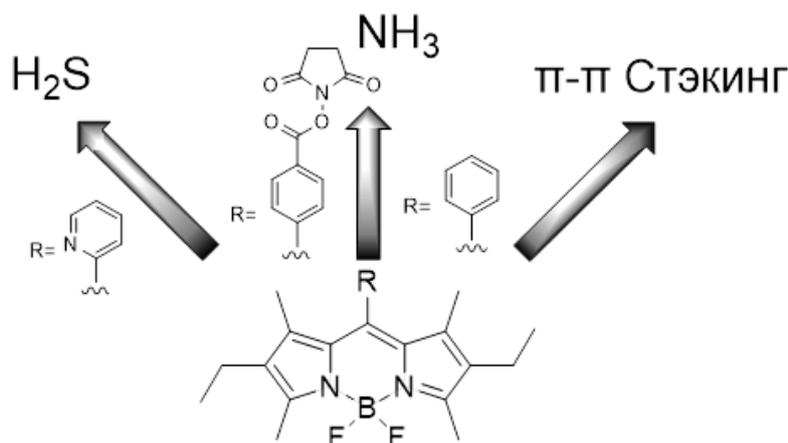


Рисунок 1 – Дизайн структур на основе BODIPY для определения H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и ароматических соединений

В рамках данной работы был получен и охарактеризован физико-химическими методами ряд соединений, отличающихся природой мезо-заместителя (рис. 1). Полученные красители BODIPY проявляют интенсивный сенсорный отклик на сероводород, аммиак и ароматические соединения. Впервые показано применение этих красителей для определения сероводорода в сыворотке крови, определения испорченной мясной и рыбной продукции посредством детекции выделившегося при разложении аммиака и для определения ароматических компонентов в бензинах.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ (проект №МД-2300.2022.1.3).

## ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ И АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ КАСТОМЕРИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА ДЕТАЛЕЙ ИЗ КЕРАМИКИ ВК94-1

Голубева И.Е.<sup>1,2</sup>, Ситников А.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
golubevairina151@gmail.com

Керамические материалы на основе оксида алюминия и, в частности, электровакуумная корундовая керамика марки ВК94-1 (более 94 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) широко используются в современной электронной технике. Наиболее распространёнными и высокоэффективными формообразующими

технологиями при производстве деталей из этих материалов были и остаются горячее литье под давлением и полусухое прессование [1]. Для осуществления процессов формования изготавливаются литьевые формы или пресс-формы, которые подвергаются воздействию высоких давлений и абразивному износу из-за высокой твердости частиц керамического порошка в процессе заполнения литейным шликером или при движении гранул пресс-порошка при сжатии. Оснастка для производства керамических деталей изготавливается из износостойких высокопрочных легированных сталей с высокой точностью и качеством обработки формообразующих поверхностей.

В настоящей работе исследовано гелевое литье керамических деталей. Эта технология позволяет изготавливать детали сложной конфигурации из любых керамических порошков, она проста, позволяет достичь высокой прочности, плотности и однородности полуфабриката [2]. Процесс гелевого литья низкотемпературный и осуществляется при атмосферном давлении, литьевые формы могут быть изготовлены из любых материалов (пластика, оргстекла и даже воска) [3].

В данном исследовании водная суспензия изготавливалась из порошковой композиции состава ВК94-1. Для получения стабильной и низковязкой керамической суспензии вводился диспергатор [4]. В качестве гелеобразующих агентов применялись акриламид и N,N-метиленабисакриламид. Полимеризация данных веществ приводит к образованию 3D-геля, захватывающего керамические частицы. Литьевые формы изготавливались из пластика с помощью 3D-печати (рис. 1а) После перемешивания и вакуумирования, суспензия заливалась в форму, где в течение нескольких минут происходила полимеризация и затвердевание отливки. Заготовка высушивалась при комнатной температуре (рис. 1б), производился обжиг полуфабриката с получением плотноспеченных керамических деталей сложной конфигурации (рис. 1в). Относительная плотность обожженных образцов составила выше 95,3 %.

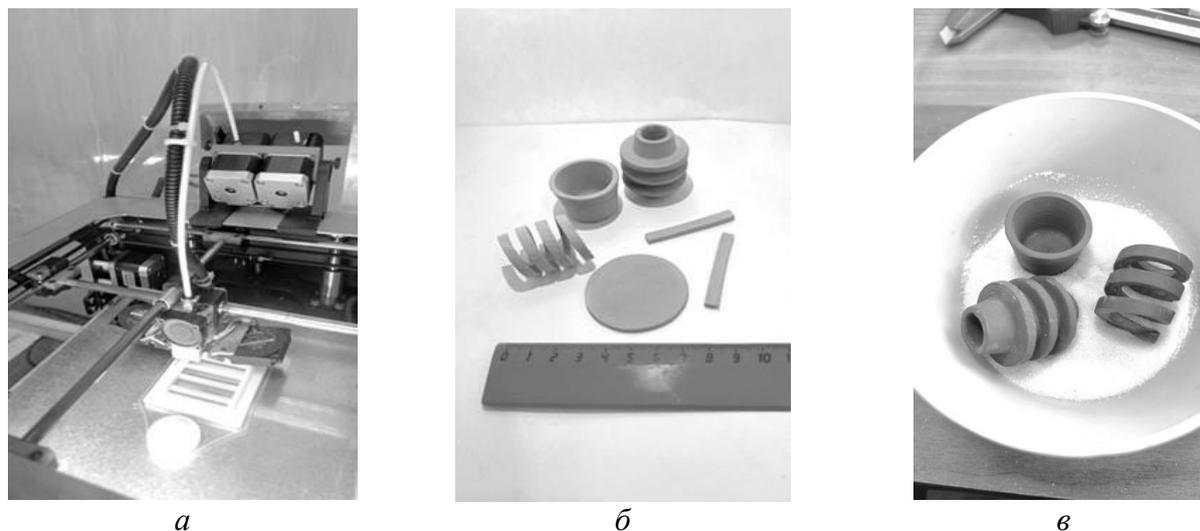


Рисунок 1 – Гелевое литье деталей из керамики ВК94-1: а – 3D-печать литьевых форм, б – заготовки деталей из керамики ВК94-1, в – плотноспеченные детали из керамики ВК94-1

Простота, эффективность и технологические возможности гелевого литья позволяют рекомендовать этот метод как для массового производства керамических деталей, так и для реализации кастомеризации, когда требуется внесение конструктивных изменений под заказ конкретных потребителей.

1. Голубева И.Е., Атапин А.А. Разработка технологии холодного изостатического прессования керамического материала на основе  $Al_2O_3$  // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2022 (ICMSSTE 2022): Материалы международной научно-практической конференции, Ялта, 16-19 мая 2022 года/ Отв. Редактор В.В. Дядичев. – Симферополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», 2022. – С.210 – 216.

2. Omatete O., Janney M.A., Nunn S.D. Gelcasting: from laboratory development to industrial

production // J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) 407–413.

3. Montanaro L. et al. A review on aqueous gelcasting: A versatile and low-toxic technique to shape ceramics // Ceramics International. 2019. Т. 45. №. 7. С. 9653-9673.

4. Голубева И.Е., Ситников А.И., Атапин А.А., Гордиенко А.Н. Исследование реологических характеристик суспензии для распылительной сушки при изготовлении керамики ВК94-1 // Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2023 (ICMSSTE 2023): материалы международной научно-практической конференции, Ялта, 16-19 мая 2023 года. – Симферополь: Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», 2023. – С.153 – 165.

## **ПРОБЛЕМА СТОРОННИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ПРИМЕРЕ КВАРЦЕВЫХ ЭФФУЗИОННЫХ КАМЕР**

Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Сморгчов К.Г., Алиханян А.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

gribchenkova@igic.ras.ru

Проблема подбора материала, контактирующего с исследуемым веществом, возникает в числе первоочередных вопросов, решаемых при планировании любого высокотемпературного исследования [1]. Сложность выбора обусловлена требованием инертности материала контейнера/держателя по отношению к образцу, которое трудно полностью удовлетворить ввиду высокой реакционной способности веществ при высоких температурах. Побочные взаимодействия исследуемого вещества способны в большой степени повлиять на результаты экспериментов и привести к ошибочным интерпретациям и выводам. Поэтому исключительно важно, чтобы сторонние взаимодействия были минимизированы и/или был найден способ их учесть. Для этих целей необходимо проводить не только теоретическую оценку, связанную с выявлением потенциальных, термодинамически обусловленных процессов, но и экспериментальную апробацию, поскольку кинетические факторы, такие как скорости реакций, скорости диффузии компонентов, могут иметь решающее значение на практике. А именно, даже при неблагоприятном термодинамическом прогнозе, низкие скорости побочных процессов могут позволить проводить планируемые исследования. На окончательном выборе контактного материала также сказывается его стоимость и доступность вместе со сложностью изготовления изделий. Кроме того, в случае дорогостоящих материалов (Pt, Ir) необходимо учитывать возможность их загрязнения продуктами взаимодействия с образцами. Таким образом, выбор материала всегда является компромиссом и также зависит от целей конкретного исследования. В наших работах по изучению термодинамики парообразования оксидов  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  методом высокотемпературной масс-спектрометрии [2, 3] применялись кварцевые эффузионные камеры, к преимуществам которых относятся легкость изготовления и низкая стоимость, что позволяет использовать камеры как расходный материал и таким образом гарантировать отсутствие в эффузионных камерах загрязнений, накопленных во время их эксплуатации. Силикаты цинка и индия являются термодинамически стабильными соединениями, образования которых можно ожидать в кварцевых камерах. Однако известно, что равновесная растворимость  $\text{SiO}_2$  в  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  очень мала, следовательно, существует термодинамическое равновесие  $[\text{MO}_x \cdot n\text{SiO}_2 + \text{MO}_x]$  ( $M = \text{In}, \text{Zn}$ ), причем активность оксида практически равна единице. Это означает, что несмотря на образование силикатов, в эффузионной камере может быть получен насыщенный пар оксида. Как было показано в работах [2, 3], скорость образования силикатов много ниже скорости испарения для данных оксидов, а взаимодействие, по-видимому, протекает на поверхности контакта, в силу чего поверхность испарения сохраняется чистой. В работе [2] было установлено, что погрешность определения абсолютных величин парциальных давлений компонентов насыщенного пара  $\text{In}_2\text{O}_3$  при использовании метода полного изотермического испарения, связанная с образованием пиросиликата индия много меньше погрешности метода, и не сказывается сколь-нибудь заметно на определяемых величинах энтальпий реакций.

По данным работы [4] лучшим материалом камеры Кнудсена для  $\text{ZnO}$  по сравнению с кварцем является алунд, поскольку равновесное значение  $p(\text{Zn})$  при использовании адундовой камеры достигалось при меньшем отношении площадей эффузии и испарения ( $S_{\text{исп}}/S_{\text{эфф}}$ ), что, по

предположению авторов [4], было результатом взаимодействия кварца с ZnO. В нашей работе [3] проводили эксперименты по испарению ZnO из кварцевых камер, имеющих различные  $S_{\text{исп}}/S_{\text{эфф}}$ , в том числе в течение длительного времени, с целью накопления в образце предполагаемого загрязнения SiO<sub>2</sub>. Согласно РФА и РФЛА остатка навески в однофазном образце ZnO отсутствовали следы SiO<sub>2</sub>, а также других примесей. В результате теоретического анализа был сделан вывод, что главным фактором, влияющим на достижимость равновесия в эффузионной камере при сублимации ZnO, является низкий коэффициент испарения. Причиной расхождений в  $p(\text{Zn})$ , обнаруженных при использовании алудновых и кварцевых камер в [4], можно предположить различие температурных режимов в области эффузионного отверстия в зависимости от материала. В случае кварцевой камеры эффузионный канал и прилегающая область может существенно охлаждаться в связи с тепловыми потерями, обусловленными интенсивным излучением SiO<sub>2</sub> при высоких температурах. Конденсация пара в холодной области может быть причиной нарушения равновесия твердая фаза–пар. Для уменьшения тепловых потерь в наших работах применяется платиновая диафрагма с отверстием малого диаметра, а также создание положительного температурного градиента по высоте эффузионной камеры. Хорошее согласование полученных термодинамических характеристик ZnO с данными литературы подтвердило сделанные выводы [3].

1. Семенов Г.А., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
2. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Alikhanyan A.S. Vaporization thermodynamics of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Knudsen effusion mass spectrometry. The standard enthalpy of formation of In<sub>2</sub>O(g) // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2021. V. 35. N 15. P. e9127.
3. Smirnov A.S., Gribchenkova N.A., Smorchkov K.G., Alikhanyan A.S. Vaporization thermodynamics of the WO<sub>3</sub>-ZnO system // J. Phase Equilib. Diffus. 2023. V. 44. P. 163–178.
4. Anthrop D.F., Searcy A.W. Sublimation and thermodynamic properties of zinc oxide // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, N 8. P. 2335–2342.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №\_21-13-00086).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СЕНСОРНЫХ СВОЙСТВ МЕЗО-ПИРИДИН ЗАМЕЩЁННЫХ BODIPY В МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ**

**Грязнов Д.Д.<sup>1</sup>, Бобров А.В.<sup>1</sup>, Марфин Ю.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*

<sup>2</sup> *Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия*

d.d.gryaznov@gmail.com

Пары сероводорода являются одним из опаснейших факторов на производстве. Превышение предельно допустимой концентрации могут привести к развитию таких болезней как: болезнь Альцгеймера, цирроз печени, диабет. Так же аномальные уровни H<sub>2</sub>S могут нарушать физиологические реакции дыхательной и центральной нервной систем. Поэтому важно следить за концентрацией паров в воздухе рабочей зоны. Среди различных методов определения H<sub>2</sub>S флуоресцентные зонды имеют значительные преимущества, обладая удовлетворительной селективностью. Но использование чистых люминофоров и их растворов не является удобным с технологической точки зрения. Для удобства использования люминофоров можно помещать их в различный матрицы, к которым можно отнести текстиль.

В данной работе описывается получение и исследование сенсорных свойств материалов с мезо-пиридин BODIPY в матрицах на основе различных текстильных продуктов, таких как хлопок, лён, полусинтетика и нетканый полипропилен.

В ходе работы получены гибриды текстиля (хлопок, лён, полусинтетика (полиэстер с хлопком), нетканый полипропилен) с иммобилизованным на нём мезо-пиридин замещённого BODIPY. Определено влияние паров сероводорода и ряда паров органических растворителей на изменение спектральных характеристик. Доказана возможность использования гибрида в качестве сенсора на наличие паров сероводорода.

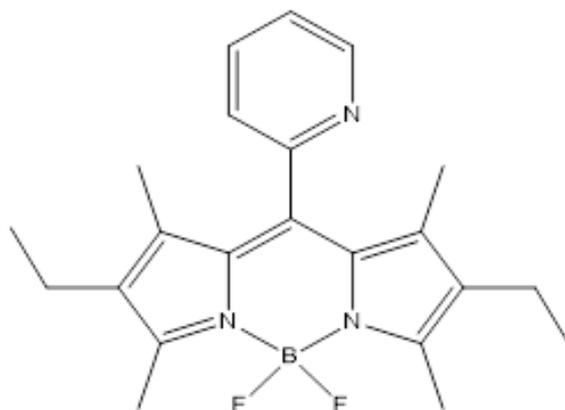


Рисунок 1 – Структурная формула мезо-орто-пиридин замещенного BODIPY

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ  
(грант No. МД-2300.2022.1.3).*

### ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ $Rb_2(SO_4)$ И $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$

Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
shablinskii.andrey@mail.ru

Кристаллические структуры сульфатов  $Rb_2(SO_4)$  и  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$  были детально исследованы в работах [1-2].  $Rb_2(SO_4)$  кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственной группе  $Pnam$  ( $a = 7.820(1)$ ,  $b = 10.441(2)$ ,  $c = 5.979(1)$  Å).  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$  кристаллизуется в структурном типе лангбейнита (кубическая сингония, пространственная группа  $P2_13$ ,  $a = 10.553(3)$  Å). Основой кристаллической структуры  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$  кальциолангбейнита является каркас  $Ca_2(SO_4)_3$ , также состоящий из связанных по вершинам структурных единиц  $Ca(SO_4)_6$ . Октаэдр  $CaO_6$  связывается с тетраэдрами  $SO_4$  по вершинам. Подобные структурные единицы (модули)  $M(TO_4)_6$  были выделены впервые в [3] для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов.

Методом порошковой терморентгенографии выполнено исследование полиморфных превращений и термического расширения  $Rb_2(SO_4)$  и  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$ . Измерение выполнено с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV. Высокотемпературная съемка проводилась с использованием термоприставки SHT-1500 на воздухе (CuK $\alpha$ , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур 25–1000 °С, шаг 25 °С,  $2\theta = 5^\circ$ – $80^\circ$ ).

Параметры элементарной ячейки при каждой температуре были рассчитаны, а фигуры коэффициентов термического расширения построены с помощью программы ThetaToTensor [4].

1. Weber H.J., Schulz M., Schmitz S., et al. Determination and structural application of anisotropic bond polarisabilities in complex crystals // Journal of Physics: Condensed Matter. 1989. V. 1. P.8543-8557.

2. Boujelben M., Toumi M., Mhiri T. Langbeinite-type  $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$  // Acta Crystallographica. 2007. E63. P. 157.

3. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 556–566.

4. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Филатов С.К. Программа определения тензора термического расширения и графическое представление его характеристической поверхности (ThetaToTensor-ТТТ) // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 505–509.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ.*

**НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ Ва-СОДЕРЖАЩИХ БОРАТОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ И ВИСМУТА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ**

Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>3</sup>, Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

demina.sofiya@bk.ru

В настоящей работе приводятся данные исследований, направленных на поиск новых оптических материалов-люминофоров на основе Ва-содержащих боратов редких земель и висмута – полученные впервые концентрационные серии твердых растворов  $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$ ,  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y\text{V}_2\text{O}_7$ . Проведен комплекс экспериментальных исследований закономерностей «состав-структура-свойство».

На основе концентрационных серий  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  [1],  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ , получены настраиваемые красноизлучающие люминофоры, уточнены их кристаллические структуры и распределение катионов по позициям; изучено термическое расширение бората  $\text{BaVi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ , люминесцентные свойства и спектры комбинационного рассеяния света новых люминофоров  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ .

Впервые уточнена в анизотропном приближении кристаллическая структура бората  $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4$  по монокристалльным данным, изучено термическое расширение, уточнено изменение структурных параметров с повышением температуры методом Ритвельда. Изучены люминесцентные и термолюминесцентные свойства, измерены спектры комбинационного рассеяния света и ИК-спектры новой серии твердых растворов  $\text{Ba}_3\text{Y}_2(\text{VO}_3)_4 \text{Er}^{3+}$ . На основе твердых растворов получены перспективные материалы для применения в качестве люминесцентных термометров [2].

1. Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Kolesnikov I. E., et al. Novel red-emitting color-tunable phosphors  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$  ( $x = 0-0.40$ ): study of the crystal structure and luminescence // Journal of Solid State Chemistry. 2022. V. 307, 122837.

2. Demina S.V., Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Bubnova R.S., Biryukov Y.P., Firsova V.A., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure, photoluminescence and thermal expansion of  $\text{Ba}_3\text{Y}_{2-x}\text{Er}_x(\text{VO}_3)_4$  ( $x = 0-0.3$ ) solid solutions // Ceramics Int. 2023. V. 49. P. 6459-6469.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317) и с использованием оборудования ресурсных центров “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Оптические и лазерные методы исследования вещества” Научного парка СПбГУ.*

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИАМАГНИТНО-РАЗБАВЛЕННЫХ СВЕРХСИЛЬНЫХ МАГНИТОВ НА ОСНОВЕ ЭПСИЛОН-ФАЗЫ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III)**

Дмитриева М.С., Дмитриев А.И.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,

Черноголовка, Россия

aid@icp.ac.ru

Оксид железа (III) существует в четырех основных полиморфных модификациях:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (гематит),  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (магемит),  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Метастабильный полиморф  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в последние годы привлек внимание из-за его огромного значения коэрцитивной силы до 2 Тл при комнатной температуре. Уникальные свойства  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  обеспечивают большой потенциал его применимости для фотокатализа, газовых датчиков, магнитных/электрических перестраиваемых высокоскоростных устройств беспроводной связи и биомедицинских приложений. Ожидается также, что полиморф  $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  будет применяться в магнитных носителях информации высокой плотности, требующих низкой остаточной намагниченности, сильной магнитной анизотропии и большой коэрцитивной силы, чтобы термические флуктуации не приводили к потере ориентации магнитного момента и к потере информации. В условиях сильной анизотропии магнитные поля, требуемые для переключения направления намагниченности (а значит изменения битового состояния ячейки

памяти), становятся неприемлемо большими. Это обозначило задачу разработки термомагнитного способа записи/стирания информации при переходе температуры магнитной среды через температуру спиновой переориентации. Спонтанная спиновая переориентация происходит в наночастицах  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при температуре  $T = 154$  К. Повысить температуру спин-переориентационного перехода можно путем диамагнитного разбавления  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  введением различных примесей In, Ga, Al. Из вышесказанного можно заключить, что исследования параметров магнитного фазового перехода в наночастицах  $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  являются приоритетными для области современного материаловедения, занимающейся поиском и созданием новых функциональных материалов для элементной базы приборов спинтроники.

В настоящей работе обнаружено резкое уменьшение намагниченности практически до нуля наноястиц  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  в окрестности 190 К (рис. 1) [1-4]. Температурные вариации их намагниченности описываются законом Блоха  $3/2$  с учетом спонтанного поворота оси их легкого намагничивания (спин-переориентационный переход). Определены механизмы их перемагничивания, и значения ключевых микроскопических параметров спиновой системы, а также обменного взаимодействия в них (спин-волновая жесткость и обменный интеграл). Установлено соответствие обменных интегралов, определенных в рамках теории элементарных магнитных возбуждений, число которых растет по закону  $3/2$ , и приближения молекулярного поля Вейса.

Измерения магнитных свойств в области спиновой переориентации обнаруживают температурный гистерезис (рис. 2) [5] при охлаждении и нагревании наночастиц  $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$ , характерный для фазового перехода первого рода. Разделены вклады высокотемпературной фазы с высоким значением намагниченности и низкотемпературной фазы с низким значением намагниченности в суммарную намагниченность. Установлены основные термодинамические закономерности магнитного фазового перехода. Определены энтальпии и энтропии, а также другие термодинамические характеристики спин-переориентационного перехода, регистрируемого в различных магнитных полях. Обнаружено, что спин-переориентационный переход является магниточувствительным.

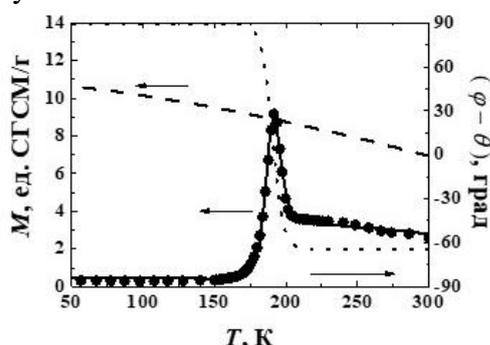


Рисунок 1 – Температурная зависимость намагниченности наночастиц  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$

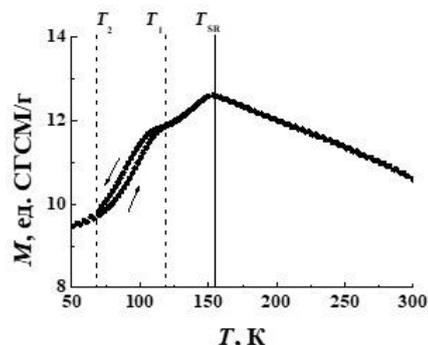


Рисунок 2 – Температурные зависимости намагниченности наночастиц  $\epsilon\text{-In}_{0.04}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_3$

1. Дмитриев А.И., Коплак О.В., Namai А. и др. Магнитный фазовый переход в нанопроволоках  $\epsilon\text{-In}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$  // Физика твердого тела. 2013. Т. 55. № 11. С. 2140-2147.
2. Дмитриев А.И., Коплак О.В., Namai А. и др. Спин-переориентационный переход в нанопроволоках  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 9. С. 1735-1738.
3. Дмитриев А.И., Коплак О.В., Моргунов Р.Б. Нанопроволоки эpsilon-оксида железа (III) для магниторезонансного источника спинового тока // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные. исследования. 2015. № 5. С. 21-25.
4. Дмитриев А.И., Моргунов Р.Б. Аномальная динамика намагниченности вблизи температуры спин-переориентационного перехода в нанопроволоках  $\epsilon\text{-In}_{0.24}\text{Fe}_{1.76}\text{O}_3$  // Физика низких температур. 2015. Т. 41. № 1. С. 28-33.
5. Дмитриев А.И., Моргунов Р.Б. Влияние магнитного поля и температуры на спинпереориентационный переход в наночастицах  $\epsilon\text{-In}_{0.043}\text{Fe}_{1.957}\text{O}_3$  // Физика низких температур. 2015. Т. 41. № 11. С. 1174-1180.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания АААА-А19-119092390079-8.*

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Долгин А.С.<sup>1</sup>, Сычев М.М.<sup>1,2</sup>, Черемисина О.А.<sup>2</sup>, Вишневская Т.А.<sup>2</sup>, Мальцева Н.В.<sup>2</sup>, Волобуева А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
dolgin.andrey@inbox.ru

Применение катализаторов в блочном исполнении, представляющих собой тонкослойное каталитическое покрытие, сформированное на поверхности каналов-сот блочного керамического носителя актуально для решения задач каталитической газоочистки от монооксида углерода [1-3]. Его преимуществом является высокая каталитическая активность при меньшем содержании активного металла в катализаторе. Задача придания блочному катализатору оптимальной геометрической формы решается с использованием соответствующего первичного носителя, полученного с применением аддитивных технологий. Аддитивные технологии могут быть успешно применены для создания воспроизводимых, сквознопористых керамических структур [4-6], в т.ч. носителей блочных катализаторов с различным дизайном каналов сложной геометрии, что позволяет интенсифицировать процессы тепло- и массообмена.

Процесс изготовления носителя с применением аддитивных технологий представлен на рисунке 1. Создание 3D модели первичного блочного носителя катализатора с заданной геометрической формой каналов проводилась с использованием программного обеспечения AutodeskInventorProfessional (студенческая лицензия). Далее были смоделированы формы для литья первичных носителей катализаторов. Печать смоделированных форм для литья проводили по технологии FDM на 3D принтере Artillerysidewinder x1, из водорастворимого пластика (PVA). В формы заливали шликер состава: реактивный глинозем ГРТ 25 масс.%, воско-парафиновая смесь 75масс.%. После литья растворяли пластиковую форму в воде. Затем из заготовки удаляется связующее: образец сушится в сушильном шкафу в засыпке кварцевого песка при скорости нагрева 10°C/ч до 200°C в течение 20 часов. Далее образцы подвергали термообработке: спекание в муфельной печи на воздухе, со скоростью нагрева 10°C/мин до температуры 1200°C, и последующей выдержке в течение 60 минут. Затем формировали каталитически активный слой состава в % масс.: 5,5CuO-2,5Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-9CeO<sub>2</sub>-83Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на поверхности первичного носителя.

Определение каталитической активности полученного образца катализатора в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха проводилось на динамической проточной установке.

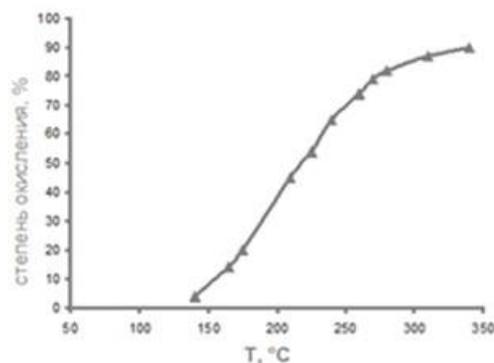
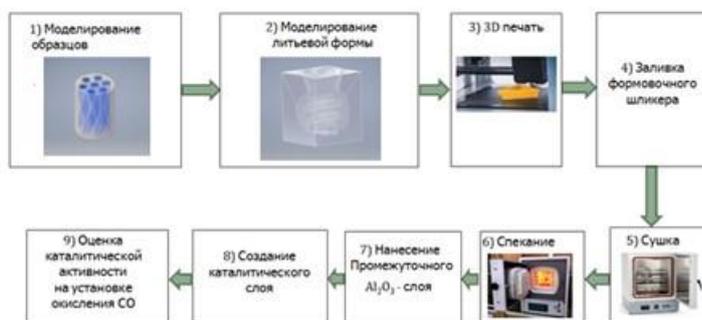


Рисунок 1 – Схема получения блочных катализаторов на основе первичных носителей, сформированных методом 3D печати

Рисунок 2 – Температурная кривая процесса окисления CO кислородом воздуха

На рисунке 2 приведена температурная кривая процесса окисления CO при загрузке реактора приготовленным катализатором.

Полученные результаты позволяют характеризовать образец, на блочном носителе, изготовленном с применением аддитивных технологий, как достаточно эффективный среднетемпературный катализатор: температура зажигания 130-140°C, 50%-ное окисление

достигается при 220°C, а 98%-ое при 350°C.

Для разработанного катализатора на 3D носителе производительность составляет 0,011 моль СО/ч·см<sup>3</sup> оксидного катализатора при 200°C, в то время как для стандартного гранулированного – в два раза ниже, 0,005 моль СО/ч·см<sup>3</sup>. То есть наблюдается более высокая степень использования потенциально возможной активности катализатора.

1. Utegenova M.E., Sadenova M.A., Klemeš J.J. Synthesis of block ceramic catalyst carriers based on natural raw materials and metallurgical slags. Chemical engineering transactions. 2019. Vol. 76. P. 151-156.
2. Jie Zhu, Peiwen Wu, Yanhong Chao et. al. Recent advances in 3D printing for catalytic applications. Chemical Engineering Journal. 2022. Vol. 433. Part 1. 134341.
3. Cesar Parra-Cabrera, Clement Achille, Simon Kuhn et. al. 3D printing in chemical engineering and catalytic technology: structured catalysts, mixers and reactors. Chem. Soc. Rev. 2018. Vol. 47. PP. 209-230.
4. Xin Xu, Bo He, Yixian Wang et. al. Catalytic oxidation properties of 3D printed ceramics with Bouligand structures. Chemical Engineering Journal. 2023. Vol. 474. 145504.
5. Dolgin A.S., Makogon A.I., Bogdanov S.P. Development of 3D Printing Technology with Ceramic Paste and Study of Properties of Printed Corundum Products // Materials Science Forum. 2021. Vol. 1040. PP. 178 - 184.
6. Diachenko S.V., Dolgin A.S., Khristyuk N.A. et al. 3D Printing of Ceramic Elements with Q-Surface Geometry for the Fabrication of Protective Barrier // Ceramics. 2023. Vol. 6. PP. 912-921.

*Исследование выполнено в рамках государственного задания 0081-2022-0001.*

### **РАСТВОРНЫЙ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОДЫ СИНТЕЗА МОЛИБДАТ-СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Донская Н.О.<sup>1</sup>, Гольдберг М.А.<sup>1</sup>, Фомин А.С.<sup>1</sup>, Антонова О.С.<sup>1</sup>, Валеев Д.В.<sup>1</sup>, Коновалов А.А.<sup>1</sup>,  
Леонов А.В.<sup>2</sup>, Есева Е.А.<sup>2</sup>, Акопян А.В.<sup>2</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>, Комлев В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
nadyadonskaya89@gmail.com

Гидроксиапатит (ГА) – стехиометрический фосфат кальция с химической формулой Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, наиболее известный как биоматериал, используемый в качестве заменителя костной ткани. Благодаря своей мезопористой структуре он способен показывать высокую эффективность в качестве гетерогенного катализатора, а также подложки для катализатора в различных восстановительных и окислительных реакциях, а том числе в присутствии пероксида водорода. Пероксокомплексы молибдена являются эффективными жидкофазными катализаторами реакций окисления, в том числе эпоксидирования олефинов [1], окисления сульфидов [2] и спиртов [3].

Синтез гидроксиапатита проводился двумя методами: классический метод соосаждения из растворов и гидротермальный. В результате синтеза были получены порошки, содержащие 1; 2,5; 5 и 10 мол.% замещения. Было установлено влияние условий гидротермальной обработки – температуры в диапазоне от 120 до 180 °С, времени выдержки от 60 до 180 мин, а также концентрации молибдат-анионов на фазовый состав, дисперсность и морфологию порошков.

Согласно данным РФА, порошки представляют собой как однофазные, так и композитные материалы, состоящие из фазы гидроксиапатита (ICDD No. 09-0432) и CaMoO<sub>4</sub> (ICDD No. 007-0212).

Исследование текстурных характеристик методом Брунауэра-Эмметта-Теллера показало, что изотермы адсорбции соответствуют типу V по международной классификации ИЮПАК. Форма петель гистерезиса говорит о преобладающем щелевом виде пор, где проходит процесс капиллярной конденсации. При этом наблюдается снижение величины площади удельной поверхности по мере роста содержания молибдат-аниона (табл.1).

Таблица 1. Результаты исследования методом БЭТ и БДХ.

	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, нм
1% MoO <sub>4</sub>	99,47	0,51	18,2
2,5% MoO <sub>4</sub>	98,38	0,54	19,1
5% MoO <sub>4</sub>	117,84	0,62	18,4
10% MoO <sub>4</sub>	104,87	0,62	20,8

По данным ПЭМ, порошки состоят из кристаллов пластинчатой формы размером 10–15 нм. Увеличение количества молибдат-аниона в структуре ГА приводит к образованию игольчатых кристаллов длиной до 50 нм.

Исследование каталитической активности молибдат-содержащих гидроксиапатитов проводили в процессе пероксидного окисления бензилового спирта как модельного соединения. Обнаружено, что наибольшую активность продемонстрировали катализаторы состава ГА-1%MoO<sub>4</sub>, ГА-2.5%MoO<sub>4</sub> с достижением более 40% конверсии субстрата и 100% селективности по целевому продукту (рис.1).

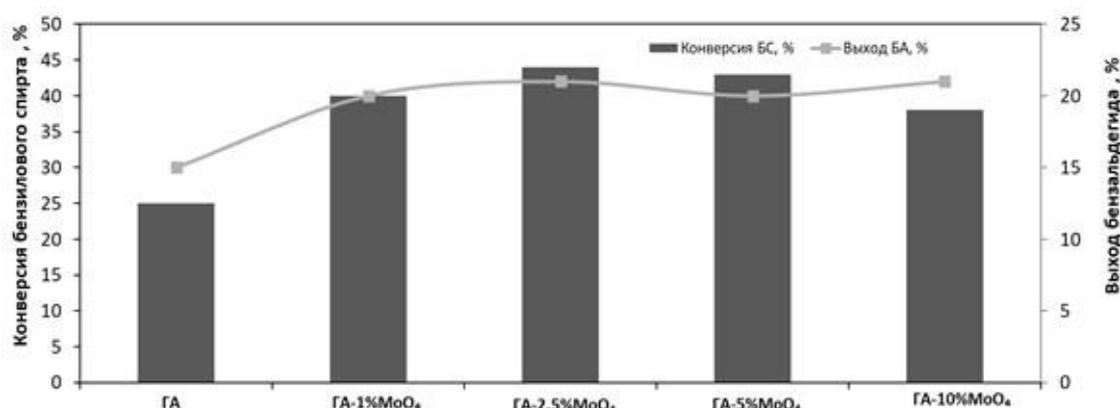


Рисунок 1 – Сравнение каталитической активности полученных материалов на основе гидроксиапатитов (ГА)

Таким образом, введение молибдат-ионов в структуру ГА положительно сказывается на его свойствах и текстурных характеристиках.

1. Maurya M. R., Rana L., AVECILLA F. Catalytic oxidation of internal and terminal alkenes by oxidoperoxidomolybdenum (VI) and dioxidomolybdenum (VI) complexes //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 429. – С. 138–147.

2. Thompson D. J. et al. Peroxo-dimolybdate catalyst for the oxygenation of organic sulfides by hydrogen peroxide //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Т. 437. – С. 103–109.

3. Maurya M. R., Dhaka S., AVECILLA F. Oxidation of secondary alcohols by conventional and microwave-assisted methods using molybdenum complexes of ONO donor ligands //New Journal of Chemistry. – 2015. – Т. 39. – №. 3. – С. 2130-2139.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-79-10293).*

## **СРАВНЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН И СИНТЕТИЧЕСКОГО МОНТМОРИЛОНИТА ПО ОТНОШЕНИЮ К АНТИБИОТИКАМ**

Дорогунцева В.А., Аликина Ю.А.

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

v.dorogunceva@mail.ru

Бесконтрольное и постоянно растущее применение антибиотиков является актуальной современной проблемой. Так, на 2015 год суточное потребление данных препаратов составило около 34,8 трлн. доз [1]. Поскольку большинство антибиотиков выводится из организма через мочевыделительную систему, подавляющее их большинство и продуктов их распада оказываются в

канализации. Также сообщается об обнаружении остатков антибиотиков в поверхностных, грунтовых и питьевых водах. Непосредственный контакт антибиотиков и продуктов их распада с различными бактериями может привести к появлению антибиотикорезистентных патогенных микроорганизмов. В связи с этим, разработка эффективных подходов к удалению антибиотиков из водной среды имеет большое значение. Среди всех методов процесс адсорбции считается наиболее экономичным, эффективным и селективным методом удаления широкого спектра загрязнителей.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование адсорбции антибиотиков синтетическим силикатом со структурой монтмориллонита состава  $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Al1.0) и сравнение его свойств с природным аналогом - бентонитовой глиной (месторождение Хакасия). Выбор данных объектов обусловлен наличием у них уникальных физико-химических свойств, позволяющих адсорбировать вещества различной природы (тяжелых металлов, радионуклидов, биоцидных соединений и других органических молекул). Адсорбционные свойства образцов по отношению к антибиотикам изучали на примере ципрофлоксацина. Исследование проводили в статических условиях в нейтральной среде при начальной концентрации антибиотика в интервале от 15 до 250 мг/л. Остаточную концентрацию ципрофлоксацина определяли спектрофотометрически.

В ходе проделанной работы было установлено, что сорбционная способность синтетического монтмориллонита состава  $\text{Na}_{1.0}\text{Al}_{1.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Al1.0) и бентонитовой глины достаточно высоки. Однако, посмотрев на график (рис.1), можно сделать вывод, что разница их сорбционной ёмкости составляет около 100 мг/г, что дает нам основание заключить о преимуществе синтетического монтмориллонита Al 1.0.

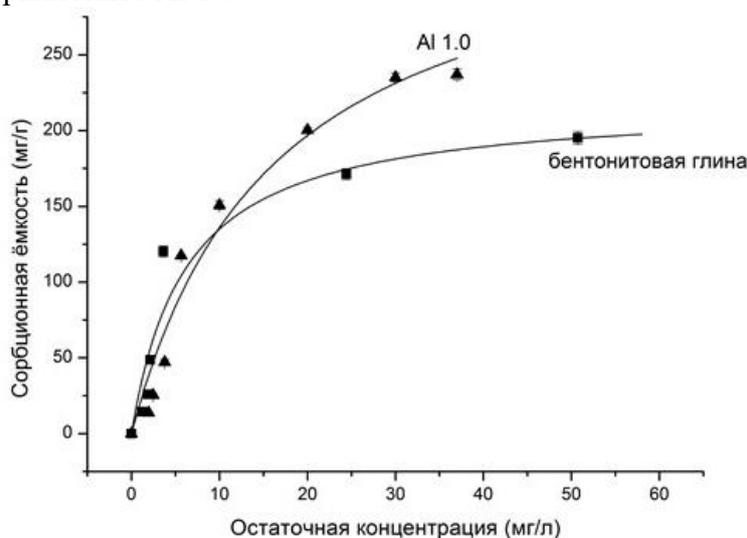


Рисунок 1 – Изотерма адсорбции ципрофлоксацина на синтетическом монтмориллоните и бентонитовой глине

1. Klein E.Y., Van Boeckel T.P., Martinez E.M., Pant S., Gandra S., Levin S.A., Goossens H., Laxminarayan R. Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. Proc Natl Acad Sci USA, 2018. 115(15): p. E3463- E3470.

## **ВЛИЯНИЕ ПОЛИНОРБОРНЕНА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ ДЛЯ ПРОКЛАДОК РЕЛЬСОВЫХ СКРЕПЛЕНИЙ**

Егоров Е.Н.<sup>1</sup>, Васильев В.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, Казань, Россия

enigorov@mail.ru

Для снижения уровня шума, возникающего при работе железнодорожного транспорта, используются прокладки рельсовых скреплений [1, 2, 3], которые изготавливаются с применением функциональных ингредиентов, позволяющих повысить вибродемпфирующие (шумопоглощающие)

свойства резины. Одним из таких функциональных ингредиентов является полинорборнен (ПНБ) [4, 5]. Подрельсовые прокладки также используются для предотвращения перемещения электрического тока (электроизоляции) на смежные рельсы. Целью работы являлось изучение влияния ПНБ на физико-механические, эксплуатационные и диэлектрические свойства резины на основе комбинации изопренового СКИ-3, бутадиен-метилстирольного СКМС-30АРК и бутадиен-нитрильного СКН 2655 каучуков.

Исследуемая резиновая смесь на основе данных каучуков содержала вулканизирующие агенты – серу, N,N'-дитиодиморфолин; ускорители вулканизации – тетраметилтиурамдисульфид, N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид; активаторы вулканизации – белила цинковые, стеариновую кислоту; противостарители – N-изопропил-N'-фенил-*para*-фенилендиамин, воск ЗВ-П; наполнители – технический углерод N 220 и П 514, диоксид кремния марки Zeosil 1165 MP; замедлитель подвулканизации – N-нитрозодифениламин и другие ингредиенты. Изучаемый ПНБ марки Norsorex NS представлял собой мелкозернистый порошок белого цвета с размером частиц 300-400 мкм. Для улучшения технологической совместимости ПНБ с эластомерной матрицей была разработана каучукоподобная композиция ПНБ с пластификатором Norman 747 LV (композиция КН) при массовом соотношении ПНБ : Norman 747 LV = 1,0:1,5. Первый вариант резиновой смеси не содержал композицию КН, а второй – пятый варианты смеси готовились с использованием КН в количествах 15,0; 30,0; 45,0 и 60,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков. Резиновая смесь изготавливалась на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре поверхности валков вальцов 60-70 °С в течение 25 мин. Стандартные образцы исследуемых вариантов резиновой смеси для определения физико-механических показателей вулканизовали в вулканизационном прессе типа P-V-100-3RT-2-PCD при температуре 143 °С в течение 20 мин. Физико-механические и эксплуатационные свойства вулканизатов исследовались согласно действующим в резиновой промышленности стандартам. Температурная зависимость диэлектрических свойств образцов вулканизатов регистрировалась в диапазоне температур от -70 до 100 °С через каждые 2 °С измерителем иммитанса Е7-20 при частоте 1 кГц.

Показано, что вулканизаты, содержащие КН, обладают меньшими значениями условной прочности при растяжении, твердости и сопротивления раздиру по сравнению с вулканизатом первого варианта резиновой смеси. Это, вероятно, обусловлено тем, что пластификатор Norman 747 LV будет сорбироваться на наполнителе и экранировать его поверхность от взаимодействия с макромолекулами каучуков.

Исследования эксплуатационных свойств резин показывают, что увеличение содержания КН, а, следовательно, и ПНБ, в резиновой смеси приводит к уменьшению изменений упруго-прочностных свойств вулканизатов после суточного старения в воздухе и выдержки в стандартной нефтяной жидкости СЖР-1 при температуре 100 °С и их массы после воздействия масла индустриального И-20А, стандартной нефтяной жидкости СЖР-3 и воды при комнатной температуре. Наименьшими изменениями этих свойств характеризуется вулканизат пятого варианта.

Результаты исследования диэлектрических свойств свидетельствуют, что при увеличении содержания ПНБ в резиновой смеси происходит возрастание удельного объемного электрического сопротивления резины. Показано, что емкость и тангенс угла диэлектрических потерь минимальны для вулканизата, содержащего 60,0 мас. ч композицию КН.

Установлено, что резина, содержащая композицию ПНБ с пластификатором Norman 747 LV в количестве 60,0 мас. ч., обладает стабильными физико-механическими, улучшенными эксплуатационными и диэлектрическими свойствами.

1. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Разработка и исследование резиновой смеси для прокладок рельсовых скреплений // Российский химический журнал. 2021. Т. 65. № 1. С. 56-61.

2. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Григорьев В.С., Кольцов Н.И., Ворончихин В.Д. Исследование влияния кремнекислотного наполнителя Silica 1165 на свойства резины для прокладок рельсовых скреплений // Журнал Сибирского федерального университета. Сер.: Химия. 2022. Т. 15. № 1. С. 110-117.

3. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Саломатина Е.В., Матюнин А.Н. Влияние полиизобутилена на физико-механические, эксплуатационные, диэлектрические и динамические свойства резины для

прокладок рельсовых креплений // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 5. С. 94-102.

4. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И., Ворончихин В.Д. Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины // Журнал Сибирского федерального университета. Сер.: Химия. 2021. Т. 14. № 1. С. 38-44.

5. Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Исследование эксплуатационных и динамических свойств резины для изделий, работающих в морской воде // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 11. С. 96-102.

## **ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ $\beta$ - и $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$**

Ершов Д.С., Беспрозванных Н.В., Синельщикова О.Ю.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*  
ershov.d.s@yandex.ru

Соединения висмута рассматриваются как перспективные функциональные керамические материалы в различных областях и, наиболее активно в последние годы, как основа для получения новых фотокатализаторов. При этом на фотокаталитическую активность оказывает значительное влияние целый ряд факторов: химический и фазовый состав, размеры и форма частиц фотокатализатора, а также его структурные особенности. Наиболее интересными для изучения являются соединения, обладающие структурным полиморфизмом. Такими фазами в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$  являются высокотемпературная  $\beta$ - и низкотемпературная  $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$  [1]. Следует отметить, что для создания керамических фотокатализаторов необходим подбор оптимальных методик и параметров синтеза для повышения их дисперсности.

Целью работы являлось определение оптимальных условий получения  $\beta$ - и  $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$  с использованием твердофазного метода и сжигания композиций на основе различного органического топлива-восстановителя: маннита и лимонной кислоты, а также изучение фотокаталитической активности полученных материалов, на примере модельной реакции фотодеградации метиленового оранжевого (МО).

Структура сложных оксидов, рассматриваемых в данной работе, их электропроводность и термическое поведение были изучены ранее в работах зарубежных авторов [1,2]. В рамках нашего исследования данные соединения были успешно синтезированы с применением твердофазного метода и сжиганием цитратно-нитратных композиций [3].  $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$  также была получена с применением методики сжигания при использовании в качестве органического топлива-восстановителя многоатомного спирта – маннита  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$  [4,5].

Методом рентгенофазового анализа показано, что образцы являются однофазными, методом электронной микроскопии исследована морфология полученной керамики, было установлено, что поверхность является однородной и не содержит примесей.

Выполнен анализ спектров диффузного отражения синтезированных образцов. При помощи построения Тауца в предположении прямых разрешенных переходов определена ширина запрещенной зоны Eg. Полученные значения соответствуют видимому диапазону длин волн от 464 до 482 нм, что подтвердило возможность использования материалов в качестве фотокатализаторов, активируемых видимым светом.

Для  $\beta$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$  характерно значительное снижение скорости фотодеградации красителя после первого часа экспозиции (рис.1). Это может быть связано с частичным разложением образца в водном растворе, что было подтверждено рентгенофазовым анализом порошков, после проведения эксперимента. Для образцов  $\varphi$ -фазы разложения не наблюдалось, и существенного снижения скорости разложения метиленового оранжевого не происходило.

Минимальное значение уровня деградации красителя показал образец  $\varphi$ - $\text{Bi}_8\text{Pb}_5\text{O}_{17}$ , полученный методом сжигания маннит-нитратных композиций. Краситель с его использованием был удален на 97 % после 3 часов облучения.

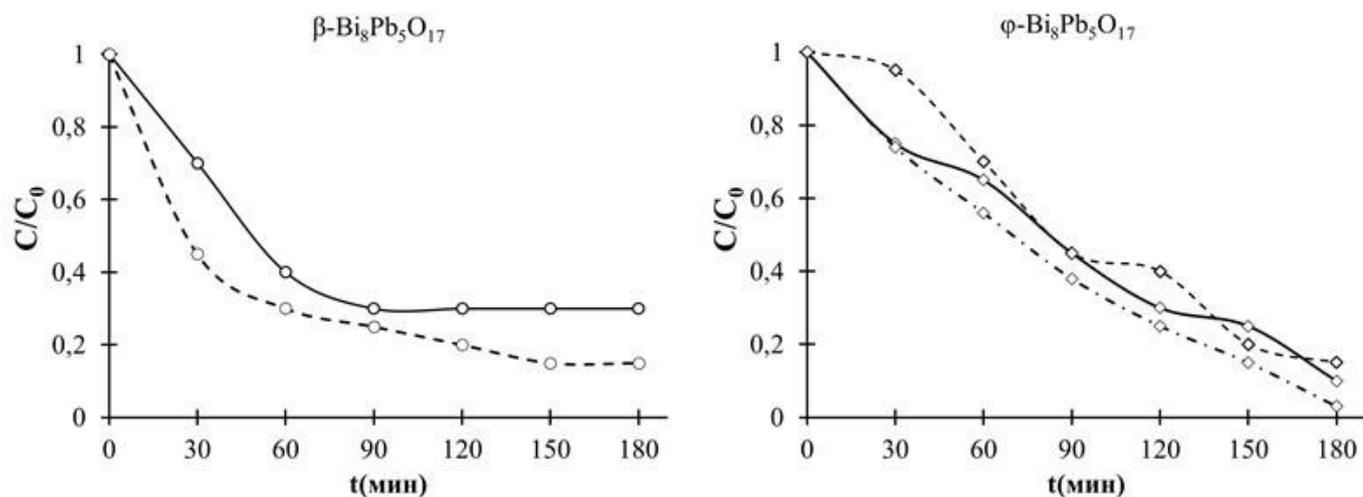


Рисунок 1 – Фотодеградация МО на образцах, синтезированных твердофазным методом (сплошные линии), а также сжиганием цитратно-нитратных (пунктирные линии) и маннит-нитратных (штрих-пунктирные линии) композиций

1. Watanabe A., Kitami Y., Takenouchi S., Bovin J.O., Sammes N. Polymorphism in  $\text{Bi}_5\text{Pb}_3\text{O}_{10.5}$  // J. Solid State Chem. 1999. V. 144. P. 195–204.
2. Ganesan R., Gnanasekaran T., Srinivasa R.S., Standard molar Gibbs energy of formation of  $\text{Pb}_5\text{Bi}_8\text{O}_{17}$  and  $\text{PbBi}_{12}\text{O}_{19}$  and phase diagram of the Pb–Bi–O system // J. Nucl. Mater. 2008. V. 375. P. 229–242.
3. Ershov D.S., Besprozvannykh N.V. & Sinel'shchikova O.Yu. Synthesis and Photocatalytic and Electrophysical Properties of Ceramic Materials in the Pb–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. P. 105–113.
4. Штарев Д.С., Штарева А.В., Макаревич К.С., Перегиняк М.В. Пат. РФ № 2595343. // Бюл. 2016. № 24.
5. Besprozvannykh N.V., Ershov D.S., Sinel'shchikova O.Yu., Ugolkov V.L. Ceramic materials based on bismuth chromates, their synthesis by combustion with mannitol, photocatalytic and conductive properties // Ceramics International. 2023. V. 49, Iss. 10. P. 16182-16190.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (№ 0081-2022-0008).*

## СЕКРЕТ ЭФФЕКТИВНОСТИ: ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАЛЫЕ МОЛЕКУЛЫ

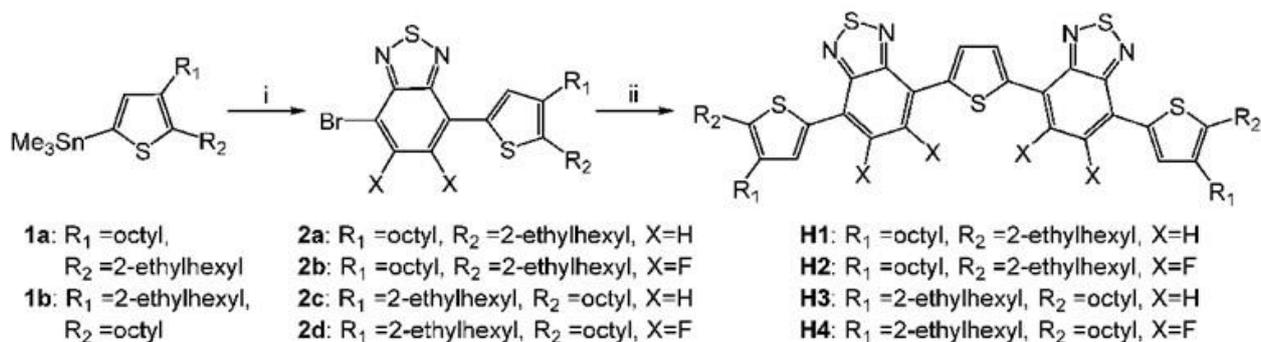
Живчикова А.Н.<sup>1,2</sup>, Теплякова М.М.<sup>2</sup>, Кузнецов И.Е.<sup>1</sup>, Насибулин А.Г.<sup>2</sup>, Аккуратов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Центр энергетической науки и технологий, Сколковский институт науки и технологий,  
Москва, Россия

Aleksandra.Zhivchikova@skoltech.ru

Жидкокристаллические соединения (ЖКС) с уникальными свойствами находят широкое применение в различных электронных устройствах. В ряде работ показано, что добавка самоорганизующихся ЖКС в состав фотоактивного перовскитного материала способствует росту кристаллов и снижению плотности дефектов внутри слоя, что приводит к повышению эффективности перовскитных солнечных батарей (ПСБ) [1]. Ранее мы разработали четыре ЖКС с различными боковыми заместителями [2] и исследовали их в качестве дырочно-транспортных материалов в ПСБ. Несмотря на подходящие оптоэлектронные свойства молекул, эффективности устройств были низкими – 10-12%.



В данной работе мы сообщаем о перспективах использования H1-H4 как функциональных добавок к перовскиту. Эффективности устройств на основе смеси MAPbI<sub>3</sub> с H1 и H4 превышают 19%, что подтверждает большой потенциал ЖКС как добавок для создания высокоэффективных перовскитовых солнечных батарей.

1. Xia X., Peng J., Wan Q., et al. Functionalized Ionic Liquid-Crystal Additive for Perovskite Solar Cells with High Efficiency and Excellent Moisture Stability // ACS Applied Materials & Interface. 2021, V. 13. №.15. P. 17677-17689.

2. Tepliakova M.M., Kuznetsov I.E., Mikheeva A.N., et al. The Impact of Backbone Fluorination and Side-Chain Position in Thiophene-Benzothiadiazole-Based Hole-Transport Materials on the Performance and Stability of Perovskite Solar Cells // International Journal of Molecular Science. 2022. V. 23. №. 21. P. 13375.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10182).*

### **КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ЦЕРИЙЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА С ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

**Зобкова Ю.О., Петракова Н.В., Баранов О.В., Ашмарин А.А., Лысенков А.С., Егоров А.А.,  
Баринов С.М., Комлев В.С.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия  
nyo.94@yandex.ru*

Введение редкоземельных элементов (РЗЭ) в структуру фосфатов кальция является одним из наиболее перспективных решений функционализации керамики на их основе. Химическое замещение ионов кальция в структуре фосфатов кальция на ионы РЗЭ, позволяет придать материалу специфические свойства, что позволит снизить риск отторжения, образования воспалительных реакция, а также повысить эффективность процессов регенерации. Отмечены положительные биологические эффекты церийсодержащих соединений: наличие антибактериальных и антиоксидантных свойств. Включение ионов церия (Ce) в структуру биоматериалов, таких как биокерамика и биостекла позволяет повысить адгезию и пролиферацию клеток остеобластов. Ионы церия (Ce<sup>3+</sup>) широко используются в качестве центра люминесценции различных материалов, ввиду наличия неспаренного 4f-электрона, способного к оптически активному 5d-4f-переходу. Такие материалы, в основном используются в качестве сцинтилляторов для обнаружения излучения, детекторов ионизирующего излучения, фильтров поглощения ультрафиолета и ультрафиолетового излучателя. Свечение ионов Ce обладает коротким временем затухания, а также отмечена его чувствительность к изменениям структуры матрицы.

Структура гидроксиапатита (ГА) расположена к катионному замещению с образованием твердого раствора. Близость значений радиусов иона кальция и ионов РЗЭ, обуславливает возможность таких замещений в структурах как минеральных и биологических, а также и синтетических апатитов. Так, радиус иона кальций при значении координационных чисел 6-9 равен 1,00-1,18 Å, в то время как для ионов РЗЭ – от 0,86 до 1,22 Å.

Настоящая работа направлена на разработку биокерамики на основе ГА, замещенного ионами церия, с целью создания материала, обладающего антибактериальной и люминесцентной

активностью [1-3].

В работе ионы Се вводили в структуру ГА в процессе синтеза порошков с последующим получением на их основе керамики. Синтез проводили химическим методом осаждения солей нитрата кальция, нитрата церия (3+) и гидрофосфата аммония. Полученные порошки твердого раствора ГА и Се (ГА-Се) отвечали нанометровому размеру (до 15 нм). Содержание ионов Се составило до 0,5 мас.%. На их основе была получена керамика, проведена оценка ее микроструктуры и свойств. Установлено, что введение ионов Се приводит к снижению интенсивности спекания и линейной усадки материалов. Керамика полученная обжигом при температуре 1300 °С в окислительной среде (на воздухе) отвечает низкопористой структуре, сложена кристаллами размером от 0,5 до 2 мкм. Значение прочности при изгибе достигает 50 МПа. Согласно рентгенофазовому анализу материалы представляют собой гидроксипатит с примесью диоксида Се (CeO<sub>2</sub>) в количестве до 5 мас.%. Горячее прессование (ГП), в графитовой пресс-форме в среде аргона, предотвращает окисление ионов Се, способствует формированию однофазного материала со структурой твердого раствора ГА-Се. Материалы отвечают равномерной структуре с малым включением пор. Размер кристаллов, слагающих материал, достигает 1,5 мкм. Показатели прочности возрастают в почти три раза.

Оценка люминесцентных свойств порошков и керамики полученных соединений при облучении светом длинной волны 270-320 нм показала, что порошки после синтеза облают высокой интенсивностью свечения, максимальная интенсивность характерна для материала, содержащего 0,23 мас.% ионов Се. Керамика, полученная обжигом в окислительной среде, не обладает свечением, так как люминесцирующий ион Се находится в состоянии (4+), формирует фазу СеО<sub>2</sub> с низким уровнем свечения. Обжиг посредством ГП повышает интенсивность люминесценции Се-ГА керамики, что связано с частичной стабилизацией Се<sup>3+</sup> и формированием монофазного материала.

Согласно исследованию антибактериальных свойств против грамположительных (*S. aureuse*, *M. luteus*) и грамотрицательных (*E. coli*, *P. aeruginosa*) бактерий диско-диффузионным методом, показано, что введение ионов Се в количестве 0,09 мас.% придает материалу антибактериальную активность, которая возрастает с повышением его количества [1-2]. Наибольший антибактериальный эффект был зафиксирован против грамотрицательных исследуемых штаммов.

1. Petrakova N.V. Phases formation in cerium-doped hydroxyapatite // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1942. № 1. P. 012036.

2. Nikitina Yu.O. Cerium-containing hydroxyapatites with luminescent properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. Vol. 66. № 8. P. 1067–1072.

3. Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Козюхин С.А., и др. Способ получения люминесцентного ортофосфата кальция, активированного церием // Патент на изобретение 2779453 С1, 07.09.2022. Заявка № 2021136552 от 10.12.2021.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-63-10056, <https://rscf.ru/project/23-63-10056/>). Автор выражает благодарность д.х.н. Козюхину С.А. за помощь в проведении исследований люминесцентных свойств и интерпретации полученных результатов.*

## **ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТОЛСТОГО ОТСОЕДИНЕННОГО СЛОЯ $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИБОРНОГО ПРИМЕНЕНИЯ**

Иванов А.Ю.<sup>1</sup>, Кремлева А.В.<sup>1</sup>, Шарофидинов Ш.Ш.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

aiivanov@itmo.ru

Тема Интернета вещей (IoT) актуальна, важна и имеет различные аспекты применения. Технические, социальные и экономические аспекты тесно связаны с интернетом вещей. Товары массового потребления, автомобили, производственное и коммунальное оборудование, датчики, средства коммуникации, окружающие нас в повседневной жизни предметы, при помощи подключения к интернету и мощных инструментов анализа данных могут существенно изменить нашу модель поведения при взаимодействии с ними.

Мир IoT находится на пороге своего становления, обещая преобразовать нашу жизнь в эпоху "умного" и сетевого. Благодаря тесному взаимодействию между объектами, окружающим миром и людьми, IoT может произвести революцию, обеспечивая значительные преимущества для различных сообществ и экономики. Однако, для того чтобы в полной мере воспользоваться возможностями IoT, необходимо принять во внимание и преодолеть ряд проблем и вызовов [1].

Стремительный рост объема мобильных данных Интернета вещей приводит к появлению технологии 5G с резким расширением полосы частот. Наряду с этим, спрос на высокопроизводительные фильтры для радиочастотных интерфейсов 5G продолжает расти. Заслуживают внимания акустические резонаторы, созданные с использованием пьезоэлектрических полупроводниковых плёнок, так как процесс их создания соответствует современным требованиям полупроводниковой промышленности. Два условия должны выполняться для их применения в акустических резонаторах: наличие широкой запрещённой зоны и высокой эффективности электромеханического соединения  $k^2$ . Первое обеспечивает высокое удельное сопротивление материала и, следовательно, улучшает добротность устройства и возможность управления мощностью, в то время как второе способствует расширению полосы пропускания [2].

Помимо этого, интересно развитие технологий производства и применения новых материалов полупроводниковой промышленности для различных приложений. Так, самые популярные фильтры 5G построены на пьезоэлектрических резонаторах на основе нитрида алюминия (AlN) или его соединениях, также применяющегося в основе некоторых фотодиодных структурах, НЕМТ-транзисторах [3].

Таким материалом, например, на замену AlN, может быть оксид галлия – полупроводниковый материал 4-го поколения, обладающий свойствами, необходимыми для создания эффективных устройств силовой электроники и оптоэлектроники с коэффициентом спонтанной поляризации на порядок выше, чем у AlN [4]. Наиболее стабильной, как термически, так и химически, является  $\beta$ -фаза оксида галлия, следующей стабильной фазой является  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[5]. Существует большое количество работ, посвященных получению различными методами кристаллических поли типов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, однако, получение  $\epsilon(\kappa)$ -фазы ограничено ХГФЭ и МОГФЭ и выполняется на подложках сапфира, кварца, кремния и карбида кремния, нитриде галлия, нитриде алюминия и т.д. [5].

В настоящей работе сообщается о высококачественном слое  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенной на подложке из кремния методом хлорид-гидридной газовой эпитаксии (ХГФЭ) и последующем отсоединении слоя от подложки.

Структурные свойства материала  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> исследовались методом рентгеновской дифракции (ДРОН-8, «Буревестник»). Морфология поверхности была изучена с помощью растрового электронного микроскопа (Mira-3, «Tescan»). Оптические свойства материала были исследованы с использованием спектрометра (AvaSpec-2048, «Avantes») и источника излучения (AvaLight-DH-S-BAL, «Avantes») в диапазоне длин волн  $\lambda = (200 \div 1000)$  нм.

Исследования показали, что отсоединенный толстый слой состоит из блоков гексагональной формы, что видно на РЭМ-изображениях скола. На поверхности также наблюдаются «гексагональные островки». Исследования рентгеновской дифракции позволили получить информацию о качестве образца и его фазовом составе. Исследования спектра поглощения при комнатной температуре показали наличие широкой запрещенной зоны (оптическая  $E_g \approx 4.5$  эВ) и дефектных состояний, что подтвердили измерения проводимости исследуемого образца.

Результаты, представленные в данной работе, позволят улучшить качество получаемых толстых отсоединенных пленок  $\epsilon(\kappa)$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, выращенных методом ХГФЭ и еще больше приближают широкое использование оксида галлия в различных IoT приложениях, применениях в основе солнечно-слепых детекторов и силовой электроники.

1. Rose K., Eldridge S., Chapin L., The internet of things: An overview// The internet society (ISOC). 2015. Т. 80. С.1-50.

2. Richards, C. D., Anderson, M. J., Bahr, D. F., и др. Efficiency of energy conversion for devices containing a piezoelectric component // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2004. Т. 14. № 5. С. 717.

3. Yu, R., Liu, G., Wang, G., и др. Ultrawide-bandgap semiconductor AlN crystals: growth and applications // Journal of Materials Chemistry C. 2021. Т. 9. № 6. С.1852–1873.

4. Yakimov, E. B., Polyakov, A. Y., Nikolaev V.I., и др. Electrical and Recombination Properties of Polar Orthorhombic  $\kappa$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Prepared by Halide Vapor Phase Epitaxy // *Nanomaterials*. 2023. Т. 13. №. 7. С. 1214.

5. Biswas M., Nishinaka H. Thermodynamically metastable  $\alpha$ -,  $\varepsilon$ -(or  $\kappa$ -), and  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: From material growth to device applications // *APL Materials*. 2022. Т. 10. №. 6. С. 060701.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕТАОТЕНИТА: МЕТАТОРБЕРНИТА И МЕТАЦЕЙНЕРИТА

Иванова М.К., Тагирова Я.Г.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
zbarska@inbox.ru

Вторичные урановые минералы группы метаотенита  $M[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_2] \times n(\text{H}_2\text{O})$ ,  $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, T = \text{As}, \text{P}$ ,  $n = 8-12$  формируются на разных этапах образования зон окисления урановых месторождений [1]. Многие из них присутствуют в зонах окисления в значительных количествах и представляют промышленный интерес [2].

Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения минералов группы метаотенита: метаторбернита  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (Shinkolobwe Mine, D.R. Congo) и метацейнерита  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (Jachymov, Czech Republic) методами монокристаллической и порошковой терморентгенографии. Минералы представлены хорошо ограниченными зелеными пластинчатыми кристаллами тетрагональной формы размерами до 4 мм.

Метаторбернит и метацейнерит изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пространственной группе  $P4/nmm$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 6.9589(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.6170(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 417.29(3) \text{ \AA}^3$  ( $R_1 = 0.021$ ) и  $a = 7.0896(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.6802(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 436.29(4) \text{ \AA}^3$  ( $R_1 = 0.054$ ) соответственно. В кристаллической структуре минералов полиэдры  $\text{UO}_6$  и  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{P}, \text{As}$ ) (рис. 1a,b), объединяясь по вершинам, образуют слои отенитового типа  $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)]^-$  (рис. 1c), между которыми располагаются атомы меди и молекулы воды (рис. 1d).

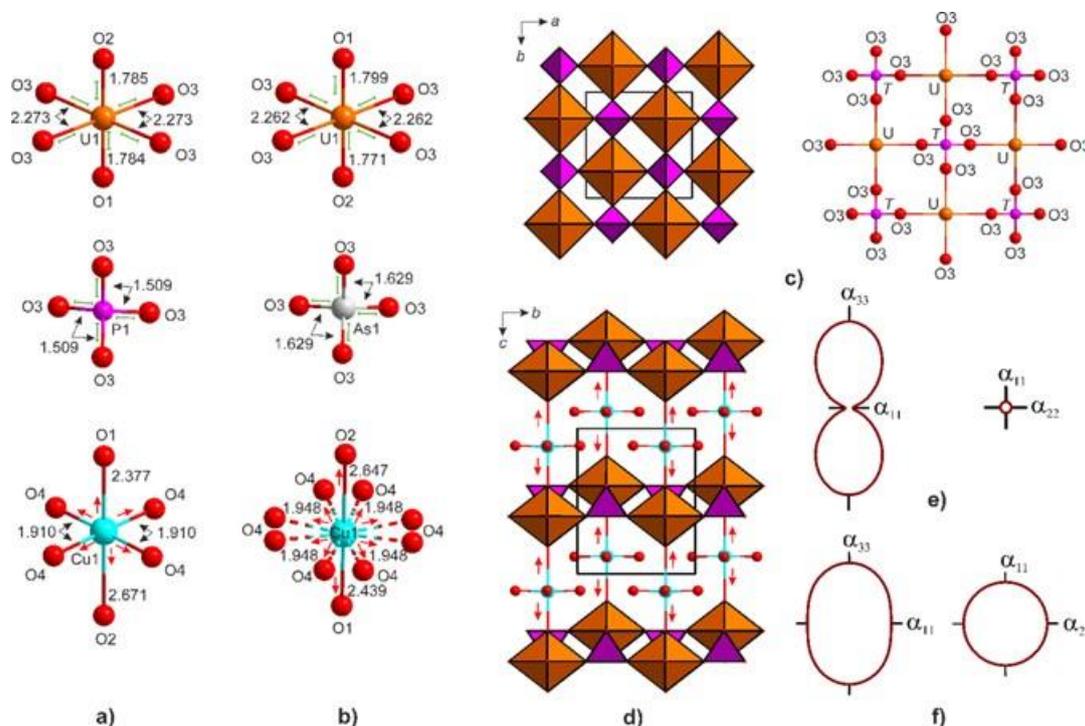


Рисунок 1 – Координация атомов и изменение длин связей (красными стрелками отмечены связи, увеличивающиеся при нагревании, зелеными линиями – не изменяющиеся) в структурах метаторбернита (a) и метацейнерита (b). Проекция кристаллических структур на плоскость ab (c) и bc (d) (полиэдры  $\text{UO}_6$  – коричневые,  $\text{TO}_4$  – темно-фиолетовые). Центральное сечение фигуры главных коэффициентов теплового расширения в диапазоне 100-300 К для структур метаторбернита (e) и метацейнерита (f)

Порошковая терморентгенография в диапазоне от -180 до 300 °С проводилась на дифрактометре Rigaku Ultima (CuK $\alpha$ ) с высокотемпературной камерой Rigaku HTA-1600. Шаг по температуре составлял 10 °С. Монокристалльные эксперименты проводились на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK $\alpha$ ) в диапазоне температур от 100 до 300 К. Минералы весьма неустойчивы на воздухе и способны дегидратироваться при комнатных условиях в результате воздействия вакуума и рентгеновского излучения.

По данным монокристалльной терморентгенографии тепловое расширение минералов резко анизотропно:  $\alpha_{11} = 0.4(5)$ ,  $\alpha_{33} = 22.3(2)$ ,  $\alpha_V = 23(1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для метаторбернита и  $\alpha_{11} = 16.3(3)$ ,  $\alpha_{33} = 23.8(3)$ ,  $\alpha_V = 56.3(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для метацейнерита. Анизотропия теплового расширения минералов согласуется с анизотропией изменения длин связей в катионных полиэдрах. При нагревании длины связей в уранил ионах увеличиваются в среднем на 0.005 Å, а в экваториальной плоскости урановых полиэдров на 0.002 Å (рис. 1a,b). Отмечается существенная разница в изменении длин связей в тетраэдрах PO $_4$  (0.006 Å) и AsO $_4$  (0.002 Å) (рис. 1a,b). Наибольшее изменение длин связей характерно для полиэдров меди. Связи Cu-H $_2$ O увеличиваются в структуре метаторбернита на 0.007 Å, а в структуре метацейнерита на 0.027 Å. Связи меди с уранильными кислородами (Cu-O1 и Cu-O4) также изменяются анизотропно и увеличиваются на 0.011 Å и 0.026 Å в структуре метаторбернита и на 0.015 Å и 0.035 Å в структуре метацейнерита.

По данным порошковой терморентгенографии для метаторбернита выявлено три этапа дегидратации при температурах 100, 120 и 240 °С. Каждый переход отмечается сдвигом максимумов в дифракционной картине, что особенно ярко проявляется в положении максимума (001). При изучении теплового расширения метацейнерита установлено два этапа дегидратации при 30 и 300 °С. Отметим, что полученные результаты порошковой терморентгенографии для температур первых этапов дегидратации минералов сходятся с результатами монокристалльных экспериментов (90±10 °С и 30±10 °С для метаторбернита и метацейнерита соответственно).

1. Burns P.C. U6+ minerals and inorganic compounds: insights into an expanded structural hierarchy of crystal structures. *Can. Mineral.* 2005, 43, 1839-1894.

2. Cuney M., Kyser K. Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration. Mineralogical Association of Canada, Quebec city, 2008.

*Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования РЦ СПбГУ  
«Рентгенодифракционные методы исследования».*

## **СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БЁМИТА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**

**Исакова Е.Н., Маркарян А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.**

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
ikaseee@mail.ru*

В настоящее время остается актуальной проблема очистки сточных вод от опасных загрязнителей. Для удаления красителей широко используются сорбенты с высокой удельной поверхностью или пористостью, в том числе бёмит ( $\gamma$ -AlOOH), являющийся перспективным материалом в силу своей биологической безопасности и дешевизны. При этом методы и условия синтеза оказывают значительное влияние на морфологию частиц и, в итоге, на сорбционные свойства бёмита. Так, цель данной работы — изучение влияния размера и соотношения осей наночастиц бёмита на его сорбционные свойства.

В рамках работы получено 6 образцов наночастиц бёмита с использованием метода гидротермального синтеза. Температура синтеза составила 140-240 °С с шагом в 20 °С. Полученные образцы охарактеризованы с помощью РФА, ИК-спектроскопии, ПЭМ, метода БЭТ и измерения дзета-потенциала. Все образцы представляют собой фазово-чистый бёмит, при этом наблюдается рост их кристалличности при увеличении температуры синтеза. На ИК-спектрах обнаружены характерные для бёмита пики, в том числе отвечающие гидроксильной группе в кристаллической структуре. Частицы имеют форму тонких пластинок, размеры которых растут во всех направлениях а также меняются соотношения осей с увеличением температуры синтеза, что ожидаемо приводит к

уменьшению удельной поверхности. Водная суспензия наночастиц агрегативно устойчива в нейтральной среде.

Для определения образца с наиболее оптимальными сорбционными характеристиками для всех шести образцов установлена эффективность сорбции индивидуальных красителей: конго красного, метиленового голубого и бриллиантового зеленого. Так, образец, частицы которого имеют наибольший размер, позволяет за 10 минут удалить 100, 12 и 46% каждого из красителей соответственно. Его характеристики против индивидуальных растворов промышленно значимых красителей (нафтолового зеленого Б, хромового темно-синего и эозина К) составили 85, 83 и 88%. Успешность сорбции, сопровождавшейся окрашиванием бесцветных частиц, подтверждена данными ИК-спектроскопии. Установлено протекание выраженной сорбции смеси красителей (конго красный, эозин К и хромовый темно-синий) при использовании в качестве матрицы модельной системы и пробы из реки Невы.

*Авторы выражают благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава и вещества», «Оптические и лазерные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Нанотехнологии».*

### **ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ЗОЛЬКЕТАЛЯ ИЗ ГЛИЦЕРИНА И АЦЕТОНА**

Кибилюк А.Е.<sup>1,2</sup>, Болотов В.А.<sup>1,2</sup>, Тимофеева М.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия  
a.kibilyuk@gmail.com

Все большую актуальность в последние годы приобретают процессы на основе зеленой химии, а именно использование биосырья различных химических соединений. Синтез золькетала из глицерина и ацетона (рис. 1) является одним из таких процессов.

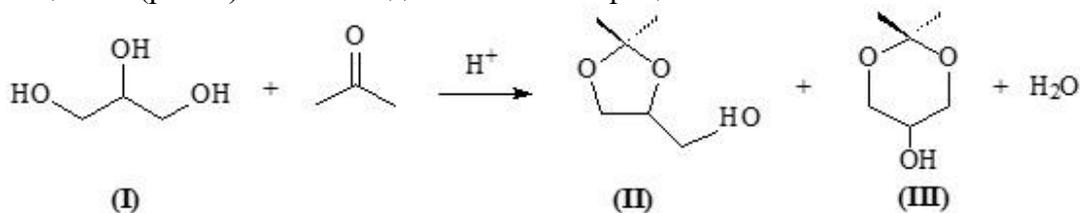


Рисунок 1 – Реакция синтеза золькетала из глицерина и ацетона

В данной работе показана возможность синтеза золькетала (II) из глицерина (I) и ацетона под воздействием СВЧ (микроволнового) излучения в присутствии монтмориллонита, модифицированного водным раствором 0.25 моль/л HCl (0.25М HCl/ММ). Реакция была изучена при мольном отношении ацетон/глицерин равном 2.45–7.53, концентрации катализатора 1.2–2.8 масс.% (в расчете на массу загруженного глицерина) и температуре 30–56 °С. Показано, что золькеталь был основным продуктом с селективностью 96.1–99.2%. Изучено влияние мольного отношения ацетон/глицерин, концентрации катализатора, температуры реакции и времени СВЧ воздействия на конверсию глицерина и выход золькетала. Максимальный выход золькетала 91.3% при 98.6% селективности был получен за 15 мин реакции при мольном отношении ацетон/глицерин равном 7.53, загрузке катализатора 2.3 масс.% (в расчете на массу загруженного глицерина) и 56 °С.

Проведено сравнение каталитических свойств 0.25М HCl/ММ в реакции в условиях СВЧ и термического нагрева. Показано, что выход золькетала в реакции под действием СВЧ излучения в 2 раза выше по сравнению с процессом с термическим нагревом (рис. 2). Влияние СВЧ активации на выход золькетала можно объяснить тем, что гетерогенный катализатор 0.25М HCl/ММ, достаточно эффективно поглощает СВЧ излучение и нагревается, что способствует удалению воды с поверхности и, таким образом, освобождает активный центр для дальнейших реакций реагентов с его участием.

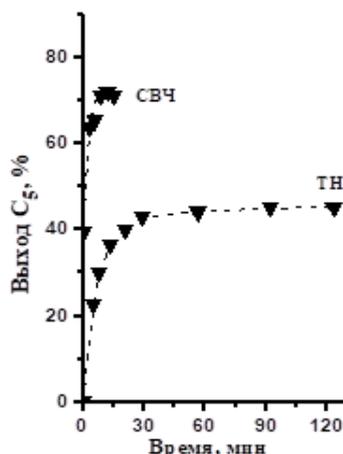


Рисунок 2 – Изменение конверсии глицерина в ходе реакции в присутствии 0.25М HCl/MM в условиях СВЧ и термического нагрева (ТН). (Условия эксперимента: 21.7 ммоль глицерина, 53.2 моль ацетона, 2 мл метанола, 1.8 масс.% катализатора (в расчете на глицерин), 50 °С)

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ, ОДНОРОДНОСТИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПОРОШКА СПЛАВА Ti-56Nb ВЕС.% ДЛЯ ОЦЕНКИ ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Козадаева М., Грубова И.Ю., Сурменева М.А., Сурменев Р.А.*

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
mariakoz71@gmail.com*

Титан и титановые сплавы обладают отличной коррозионной стойкостью, малым весом, высокой прочностью, а также биосовместимы с тканями тела человека [1]. В настоящее время широко изучается применение аддитивных технологий для получения изделий из металлов и сплавов для медицинских применений. Одним из самых перспективных методов является послойное электронно-лучевое плавление (ЭЛП). Изучение свойств исходного порошка перед его использованием для ЭЛП имеет решающее значение для получения высококачественных и функциональных изделий, поскольку характеристики порошка, такие как средний размер, форма, морфология, распределение частиц по размерам, состав, пористость и текучесть могут существенно повлиять на процесс ЭЛП и свойства изготавливаемых имплантатов. Для метода ЭЛП предпочтительны порошки сферической формы из-за их лучшей текучести. Состав исходного порошка, а также наличие в нем примесей и включений может отрицательно повлиять на механические свойства и коррозионную стойкость конечных изделий. Поэтому перед использованием метода ЭЛП важно оценить потенциальные дефекты, связанные с порошком, поскольку это может помочь выявить любые потенциальные проблемы с порошком и оптимизировать параметры процесса для достижения желаемых свойств конечных костных имплантатов. Исследование исходного сырья ведет к более эффективному и экономически выгодному производству высококачественных и функциональных изделий с использованием технологии ЭЛП.

В данной работе был исследован предварительно легированный порошок сплава Ti-56 вес.% Nb, полученный методом атомизации (Taniobis GmbH).

Снимок СЭМ порошка, полученный с помощью SE-детектора (JSM-7000 by JEOL, Japan), приведенный на рисунке 1а показывает, что морфология поверхности частиц сглаженная, без видимых пор и дефектов. Частицы имеют форму, близкую к сферической. Наблюдается небольшое количество сателлитов размером 5–15 мкм. Снимки, полученные с помощью BSE-детектора (Рисунок 1б), свидетельствует об образовании дендритной микроструктуры, при этом вдоль границ

дендритов наблюдается повышенное содержание титана, тогда как их поверхность обогащена ниобием. Такая структура поверхности соответствует  $\beta$ -фазе [2].

Диапазон диаметров частиц 1–110 мкм и средним размером частиц 34,6 мкм. Распределение частиц мономодальное (Рисунок 1г).

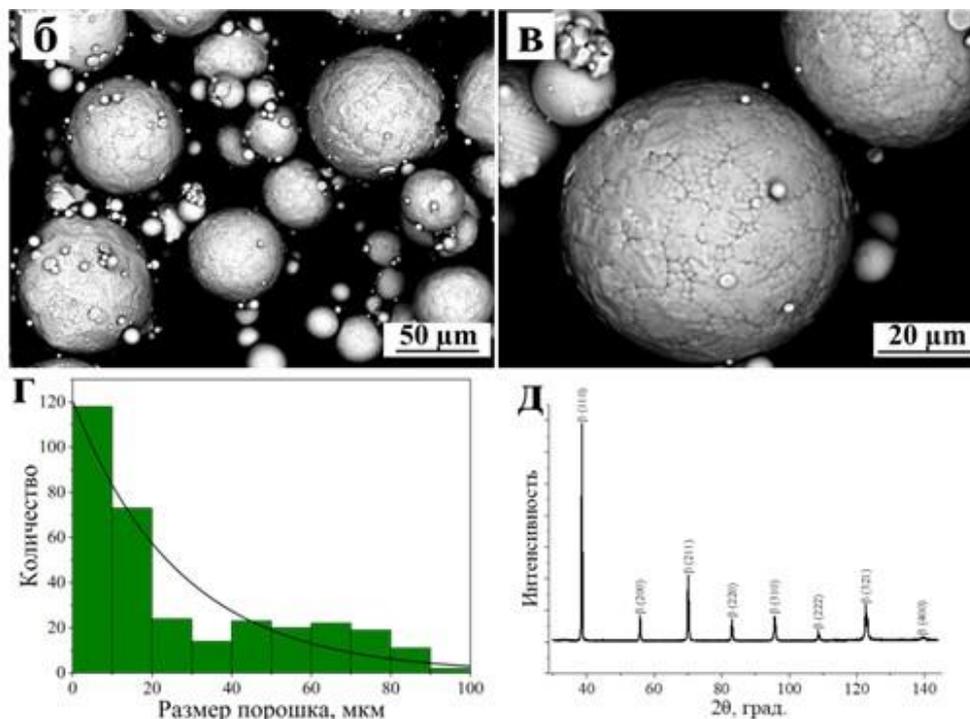


Рисунок 1 – Результаты исследования порошка Ti–56Nb: (а) – снимок СЭМ SE-детектор; (б), (в) – снимки СЭМ BSE-детектор; (г) – диаграмма распределения частиц по размеру; (д) – дифрактограмма порошка Ti–56Nb

Текучесть порошка была измерена с помощью расходомера Холла и составила  $28,26 \pm 0,12 \text{ с}/20 \text{ см}^3$ , а насыпная плотность –  $3,6 \text{ г}/\text{см}^3$ . Таким образом текучесть порошка Ti–56Nb немного ниже текучести порошка сплава ВТ6 [3], однако находится в пределах диапазона, предлагаемого производителем установки для послойного ЭЛП.

При индексировании рентгенограммы (Shimadzu Corp., Япония) исходного порошка Ti–56Nb были обнаружены только пики, соответствующие ОЦК-фазе, что указывает на присутствие чистой  $\beta$ -фазы титана (Рисунок 1д). Пики острые что соответствует высокой однородности состава образцов.

По результатам исследования можно сделать вывод, что порошок сплава Ti–56Nb от компании Taniobis является перспективным исходным материалом для послойного получения изделий с улучшенными механическими свойствами и биосовместимостью для медицинских применений.

1. Niinomi M. Wear characteristics of surface oxidation treated new biomedical beta-type titanium alloy in simulated body environment // Tesu-to-Hagane, vol. 88(9), pp. 567-574, 2002.

2. Surmeneva M.A. et al. In situ synthesis of a binary Ti–10at% Nb alloy by electron beam melting using a mixture of elemental niobium and titanium powders // J Mater Process Technol. Elsevier Ltd, 2020. T. 282.

3. Sun YY, Gulizia S, Oh CH, Doblin C, Yang YF, Qian M. Manipulation and characterization of a novel titanium powder precursor for additive manufacturing applications. JOM 2015;67:564e72.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2023-375 от 21.02.2023 г.*

**ДОПИРОВАННЫЕ ЖЕЛЕЗОМ НАНОЧАСТИЦЫ ГИДРОКСИАПАТИТА КАК  
БИОСОВМЕСТИМЫЙ ПИГМЕНТ ДЛЯ КОСМЕТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Колоколова Н.Д., Кузнецова О.И., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,

Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*

nd.kolokolova@yandex.ru

На сегодняшний день повышенная потребность в создании косметических средств, сочетающих уходовую и декоративную функции, приводит к обширному количеству ингредиентов в их составе, что достаточно часто приводит к быстрой дестабилизации многокомпонентной системы. Поэтому перед разработчиками стоит задача создания мультифункционального компонента, объединяющего в себе несколько функций. Перспективным для этой задачи является биосовместимый гидроксиапатит, способный продуцировать выработку коллагена в коже, а при допировании – скрывать несовершенства кожи, выступая в роли пигмента.

Данная работа сфокусирована на получении допированного ионами  $Fe^{3+}$  гидроксиапатита, в том числе в присутствии модификатора для регулирования размеров наночастиц. Образцы были получены при помощи метода соосаждения с последующей гидротермальной обработкой при температурах 180 и 240°C, и охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, ИК-спектроскопии, БЭТ. Методом АЭС-ИСП определено количество допанта в образцах, а методом РФЭС подтверждена его степень окисления; путем регистрации спектров поглощения и отражения изучали влияние допирования на цвет наночастиц.

По данным РФА образцы имеют структуру гидроксиапатита; изменение параметров элементарной ячейки указывает на успешное допирование. Согласно ИК-спектрам, введение допанта и модификатора не оказывает значительного влияния на поверхностный состав образцов. По данным АЭС-ИСП и РФЭС количество допанта соответствует заложенному и составляет около 12,5 мол.%, его степень окисления в ходе синтеза не меняется. Согласно ПЭМ и БЭТ образцы представляют собой вытянутые монокристаллические наночастицы стержнеобразной формы, размеры которых зависят от температуры синтеза и наличия модификатора. Визуально все полученные образцы имеют кирпично-красный цвет, ширина запрещенной зоны минимальна для наночастиц с большими размерами. Также для них наблюдается выраженное поглощение в области 250-400 (550) нм, что отвечает UVA и UVB диапазонам и указывает на возможность применения материала в качестве УФ-фильтра.

*Научные исследования проводились на оборудовании Научного парка СПбГУ: «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ФМИП», РЦ «Нанотехнологии».*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ С ГЕОМЕТРИЕЙ ТППМЭ ТИПА ПРИМИТИВ ШВАРЦА ПРИ  
ДИНАМИЧЕСКИХ НАГРУЗКАХ**

Колыванов А.Ю.<sup>1,2</sup>, Дьяченко С.В.<sup>1,3</sup>, Балабанов С.В.<sup>1,3</sup>, Сысоев Е.И.<sup>1,3</sup>, Куропятник А.М.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Балтийский государственный технический университет "ВОЕНМЕХ" им. Д.Ф. Устинова,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
svdiachenko@technolog.edu.ru*

Для определения основных механических свойств полимерных образцов при динамических нагрузках использовалась экспериментальная установка, основанная на методе с применением разрезного стержня Гопкинсона-Кольского [1]. В рамках выполненного исследования была решена задача экспериментального определения зависимости этих свойств от скорости сжатия (в пределах 5...14 м/с). В качестве образцов для исследования были выбраны твердотельные диски и образцы ТППМЭ с геометрией примитив Шварца, изготовленные из полилактида на 3D-принтере FDM

(Artillery sidewinder x1). Моделирование образцов ТППМЭ с толщиной стенки 0,8 мм проводилось в программе «SpaceClaim». Для испытаний использовалась экспериментальная установка с волноводами, изготовленными из алюминиевого сплава (АМг6) и имеющими диаметр 25 мм; разгон ударника осуществляется пневматической пушкой. Импульсы механических напряжений, возникающие в волноводах, измерялись при помощи полупроводниковых тензодатчиков и регистрировались осциллографом. Данная установка позволяет проводить испытания материалов на деформации со скоростями более  $10^3 \text{ с}^{-1}$ . В связи с тем, что проведение испытаний образцов из полимеров осложняется их низкими плотностью и пределом прочности, как и в случаях других малоплотных материалов [2], для корректности и достоверности проведения экспериментов подбиралась толщина стенок ТППМЭ, при которой нагрузки, необходимой для разрушения образца, имеющего площадь не более чем торец волновода, будет достаточно для надежной регистрации сигнала.

По результатам проведенных испытаний можно заключить, что предел прочности ( $\sigma$ ) с ростом скорости деформации ( $v$ ) возрастает как для твердотельных образцов (100% заполнение), так и для имеющих структуру ТППМЭ (рис.1). При сравнении полученных деформационных кривых цельных образцов (рис.2) при различных скоростях сжатия, можно заключить, что при скоростях  $\geq 3000 \text{ с}^{-1}$  не наблюдается резких изгибов кривой до начала пластической деформации. Однако, на более низких скоростях наблюдается резкое изменение напряжения. При чем, например, при скорости  $2300 \text{ с}^{-1}$  это изменение наблюдается при большем напряжении, чем при  $1300 \text{ с}^{-1}$ . Для образцов ТППМЭ аналогично наблюдается быстрое увеличение напряжения и достижение предела прочности при наименьших величинах деформации и наибольшей скорости сжатия, и достижение предела прочности при меньших скоростях и большей деформации. На основании данных результатов, можно сделать вывод об изменении характера деформации образцов за счет изменения жесткости материала в зависимости от скорости сжатия.

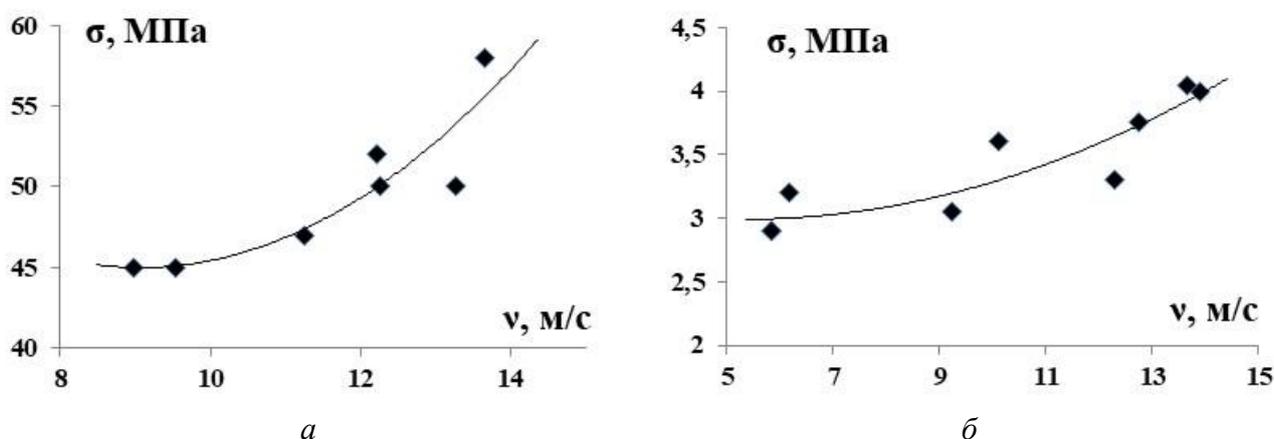


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности образцов от скорости сжатия:  
а - твердотельные; б - ТППМЭ

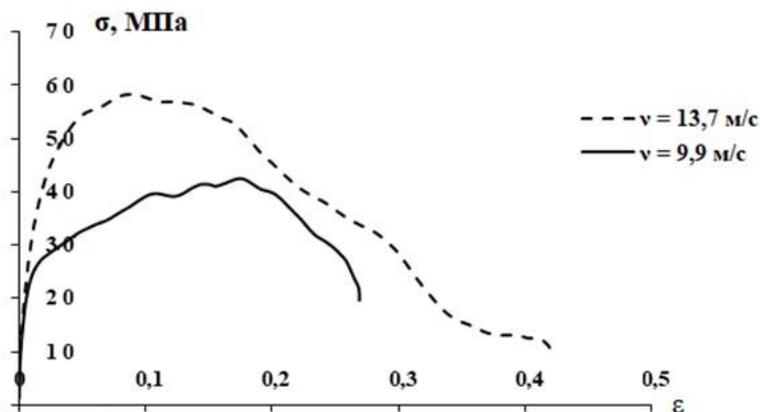


Рисунок 2 – Зависимость напряжения от относительной деформации твердотельных образцов при различной скорости сжатия

1. Брагов А.М. Использование метода Кольского для исследования процессов высокоскоростного деформирования материалов различной физической природы: монография /А.М. Брагов, А.К. Ломунов. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2017. 148 с.

2. Колыванов А.Ю., Мешков С.А. Расширение области применения стенов на основе разрезного стержня Гопкинсона // Инновации. 2022. №5 (283). С. 74–77.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда  
(проект № 20-73-10171 «Энергопоглощающие материалы нового поколения на основе градиентных  
ячеистых структур»).*

### **КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВаВРО<sub>5</sub> ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ -173–800 °С**

**Копылова Ю.О.<sup>1,2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Горелова Л.А.<sup>2</sup>, Верещагин О.С.<sup>2</sup>, Даль Бо Ф.<sup>3</sup>,  
Панькин Д.В.<sup>2</sup>, Хатерт Ф.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Льежский университет, Льеж, Бельгия*

yuliya.kopylova@gmail.com

Синтетические аналоги стиллуэллита-(Ce) с общей формулой АВТО<sub>5</sub> (где А = REE, Ca, Sr, Ba, Pb, T = Si, Ge, P<sup>5+</sup>, As<sup>5+</sup>) [1], и в частности соединения на основе борофосфатов Ca, Sr и Ba, в том числе легированных РЗЭ, являются перспективными материалами, обладающими нелинейно-оптическими и/или сегнетоэлектрическими свойствами [2, 3]. Некоторые члены ряда претерпевают фазовый переход сегнетоэлектрик ↔ параэлектрик в процессе нагревания. Детальное понимание причин и условий данного перехода не до конца изучено и требует применения специального комплекса методов.

В данной работе представлены результаты детального изучения ВаВРО<sub>5</sub> в интервале температур -173–800 °С на атомном уровне. По литературным данным ВаВРО<sub>5</sub> стабилен до 1200 °С [4]. Монокристалльная терморентгенография показала, что упорядоченная кристаллическая структура ВаВРО<sub>5</sub> (при T = 30 °С: тригональная, пр. гр. P3<sub>2</sub>21, a = 7.1166(1), c = 7.0011(1), V = 307.07(1) Å<sup>3</sup>, R<sub>1</sub> = 1.42 %) не испытывает фазовых превращений при нагреве или охлаждении в отличие от своего природного аналога, CeBSiO<sub>5</sub> [4]. Термическое расширение ВаВРО<sub>5</sub> близко к изотропному ( $\alpha_{Vmin} = 8.4$ ,  $\alpha_{Vmax} = 8.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ), несмотря на цепочечный характер структуры данного соединения.

1. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD released 2023.1). URL: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/index.xhtml>

2. Stefanovich S.Yu., Mill B., Sigaev V.N. Processing and characterization of ferro/piezoelectrics in the stillwellite family // Ferroelectrics. 1997. Vol. 201. P. 285–294.

3. Juwhari H.K., White W.B. Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures // Mater. Lett. 2010. Vol. 64. P. 1751–1754.

4. Zhang J., Wang D., Zhang D., et. al. In situ investigation of BaBPO<sub>5</sub> crystal growth mechanism by high-temperature Raman spectroscopy // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1138. P. 50–54.

5. Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Yu.O., Obozova E.D., et. al. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO<sub>5</sub>, a natural prototype for a family of NLO-active materials // J. Solid. State Chem. 2023. Vol. 318. P. 123786.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-27-00430).  
Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров СПбГУ за возможность  
проведения инструментальных исследований.*

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ОЛОВА КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА

Косырев Д.А., Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Осмоловская О.М., Вознесенский М.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
kosyrev.d.a2001@gmail.com

Применение эмульсий Пикеринга – эмульсий, стабилизированных твердыми частицами – в очистке сточных вод и нефтедобыче в последнее время привлекает большой интерес и активно изучается. Тем не менее, существует ограниченное количество работ, посвященных использованию в качестве стабилизатора одного из основных материалов для фотокаталитического разложения загрязнителей в водных растворах – полупроводниковых наночастиц диоксида олова.

Синтез наночастиц проводили методом осаждения и методом осаждения с последующей гидротермальной обработкой для получения образцов различной кристалличности. Полученные продукты были охарактеризованы методами РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ; с использованием оригинальной методики из спектров РФЭС и КР были определены количество вакансий и дефектов. Были проанализированы спектры поглощения и отражения, определены энергии прямых и непрямых переходов, которые использовали для верификации установленного квантово-химически количества кислородных вакансий в кристаллической структуре образцов (путем сравнения полученных экспериментально значений с расчетными). Успешность модификации поверхности наночастиц жирными кислотами, проведенная для её гидрофобизации, была подтверждена методами ИК-спектроскопии и динамического светорассеяния, а также результатами НСНО-анализа.

На основании результатов предварительных экспериментов были установлены условия формирования стабильных сразу после приготовления эмульсий Пикеринга в системе «силиконовое масло – вода». Получены серии эмульсий с использованием в качестве стабилизатора всех полученных образцов, изучена их кинетическая стабильность. Установлено, что сферические наночастицы SnO<sub>2</sub>, модифицированные жирными кислотами, могут быть успешно использованы в качестве стабилизатора эмульсий. Показано, что основным фактором, оказывающим влияние на стабильность эмульсий, является кристалличность образца и распределение по его поверхности молекул модификатора.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00408). Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Оптические и Лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности» Научнопарка СПбГУ.*

## КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСОГЛИКОЛЯТА ЭРБИЯ И ПВС

Коченкова Ю.А.<sup>1</sup>, Япрынцева А.Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

yukochochenkova@edu.hse.ru

В последние годы, интерес к легированию оптических материалов ионами Er<sup>3+</sup> значительно возрос, что связано с люминесценцией соединений эрбия в окне прозрачности стандартного оптоволокна (~1550 нм) [1]. Особый интерес вызывает легирование катионами эрбия полимерных матриц, в которых нивелируются эффекты гашения люминесценции Er<sup>3+</sup> при его высоких концентрациях [2]. Малоизученными остается влияние лигандного окружения эрбия на физические свойства полимерной матрицы [3], а также возможность получения полимерных композитов с наночастицами соединений эрбия. Недавно был открыт новый класс соединений РЗЭ с волокнистой морфологией – α-гидроксокарбоксилаты РЗЭ, инкапсуляция которых в полимерных матрицах может дать армирующий эффект и дополнительную функционализацию.

Целью данной работы стала разработка методики синтеза композитных пленок на основе ПВС и полученного ранее [4] геля гидроксогликолята Er<sup>3+</sup>. Задачи работы в т.ч. включали получение

пленок с различным содержанием эрбия (5, 10, 20, 30 % мас.  $\text{Er}^{3+}$ ). В работе были использованы методы ИК-спектроскопии, РФА и РЭМ для определения состава и структуры материала. Оптические свойства пленок анализировали методом УФ-видимой спектроскопии.

Гидрогель гидроксогликолята  $\text{Er}^{3+}$  был получен гидротермальной обработкой (в течение 24 часов при 70 °С) раствора, содержащего  $0,2 \cdot 10^{-1}$  М  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ ,  $0,5 \cdot 10^{-1}$  М гликолевой кислоты и  $0,5 \cdot 10^{-1}$  уротропина в качестве осадителя. Полученный гель фильтровали на стеклянном фильтре, ксерогель выдерживали на воздухе в течение 1 дня. Для получения композита с ПВС полученный ксерогель диспергировали с помощью УЗ в небольшом количестве воды, к полученному гелю добавляли 2,5% раствор ПВС так, чтобы конечный композит содержал 5, 10, 20 и 30 % мас.  $\text{Er}^{3+}$ . Полученную смесь обрабатывали УЗ, отливали реакцию смесь в чашку Петри и сушили при 70 °С.

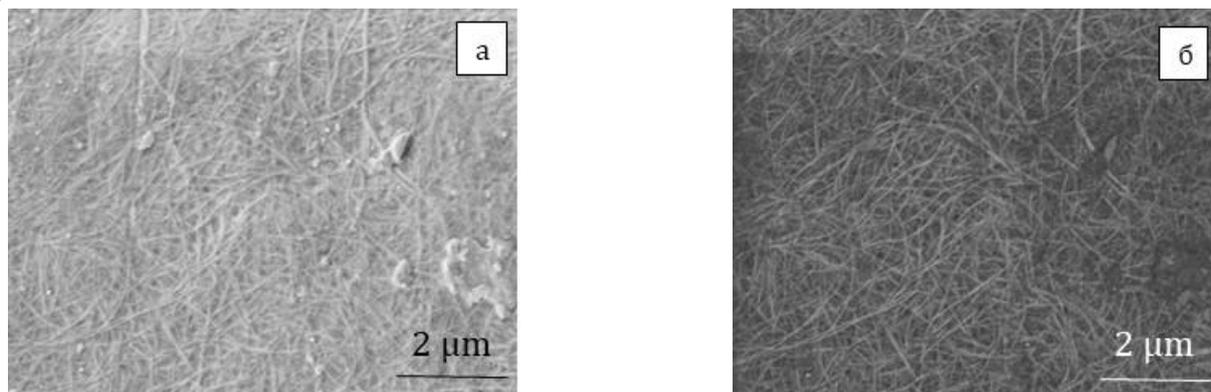


Рисунок 1 – РЭМ изображения для композита с топографическим (а) и композиционным контрастом (б)

Методом ИК-спектроскопии было показано взаимодействие гидроксогликолята эрбия с ПВС, микроскопические данные (Рис. 1) показали равномерное распределение и сохранение морфологии волокон гидроксогликолята эрбия в матрице ПВС. С помощью УФ- и видимой спектроскопии было установлено уменьшение ширины запрещенной зоны композита по сравнению с чистым ПВС.

1. Polman, A. Erbium as a Probe of Everything? // *Phys. B Condens. Matter*. 2001. 300 (1–4). С. 78–90.
2. Ali, F. M. Synthesis and Characterization of a Novel Erbium Doped Poly(Vinyl Alcohol) Films for Multifunctional Optical Materials. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater*. 2020. 30 (7). С. 2418–2429.
3. Flagg, L. Q.; Giridharagopal, R.; Guo, J.; Ginger, D. S. Anion-Dependent Doping and Charge Transport in Organic Electrochemical Transistors. // *Chem. Mater*. 2018. 30 (15). С. 5380–5389.
4. Коченкова Ю.А., Голикова М.В., Япрынцева А.Д. Условия образования твердофазных гликолятов Tb и Yb // Сборник тезисов XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии. 2023. С. 306.

### **ПРИМЕСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ В ВИСМУТСОДЕРЖАЮЩЕМ ТЕЛЛУРАТНО-ЦИНКАТНОМ СТЕКЛЕ**

Краснов М.В., Замятин О.А., Носов З.К.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

m.v.krasnov@unn.ru

Тройная система  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5$  имеет весьма протяженную область стеклообразования, привлекательные линейные и нелинейные оптические свойства, делающие материалы, изготовленные на ее основе, перспективными для создания различных оптических устройств [1]. Однако, наличие в стекле ионов переходных элементов существенно снижает прозрачность образцов и делает их непригодными для оптоэлектроники за счет высокого уровня оптических потерь. В

данной работе исследовано влияние примесных ионов меди(+2), никеля(+2), хрома(+3) и кобальта(+2) на оптическое пропускание трехкомпонентных теллуридных стекол.

В качестве исходных макрокомпонентов для синтеза стекол были использованы: ортотеллуровая кислота, пентагидрат нитрата висмута и нитрат цинка. Указанные соединения смешивались в заданном соотношении, а введение примесных ионов было осуществлено в виде водного раствора соответствующего нитрата. Полученные серии образцы, содержащих указанные примесные атомы, полировались с использованием алмазного порошка, а их толщина измерялась при помощи электронного микрометра.

Спектры пропускания полученных стекол регистрировались на спектрофотометре в диапазоне длин волн 350 до 2700 нм и для них было установлено наличие интенсивных полос поглощения с максимумами при ~810 нм для меди(+2); при ~430, ~800 и 1300 нм для никеля(+2); при 650 нм для хрома(+3) и при ~590 и 1360 нм для кобальта (+2), обусловленные электронными переходами в ионе соответствующего примесного иона.

На основании серий стекол с различным содержанием ионов переходных элементов была рассчитана спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения, представленная на рисунке 1. Найдено, что в максимуме полос поглощения он равен  $120 \text{ см}^{-1}/(\% \text{ масс.})$  для меди(+2) [2];  $52 \text{ см}^{-1}/(\% \text{ масс.})$  для никеля(+2);  $114 \text{ см}^{-1}/(\% \text{ масс.})$  для хрома(+3);  $368 \text{ см}^{-1}/(\% \text{ масс.})$  в рассматриваемом спектральном диапазоне. Исходя из полученных значений данные элементы следует считать сильно поглощающей примесью, содержание которой необходимо тщательно контролировать.

Методом электронного парамагнитного резонанса были охарактеризованы примесные элементы, содержащиеся в матрице стекол, и было установлено, что атомы примесных 3d-элементов находятся в октаэдрическом поле искажения лигандов.

На основании серии стекол с повышенным содержанием примесного элемента методом РФА была установлена химическая природа соединений, образующихся в результате формирования легированных стекол данной системы: в условиях синтеза стекла происходит химическое взаимодействие между компонентами и формируются фазы сложных оксидов в виде теллуридов(IV,VI) меди, никеля, хрома и кобальта.

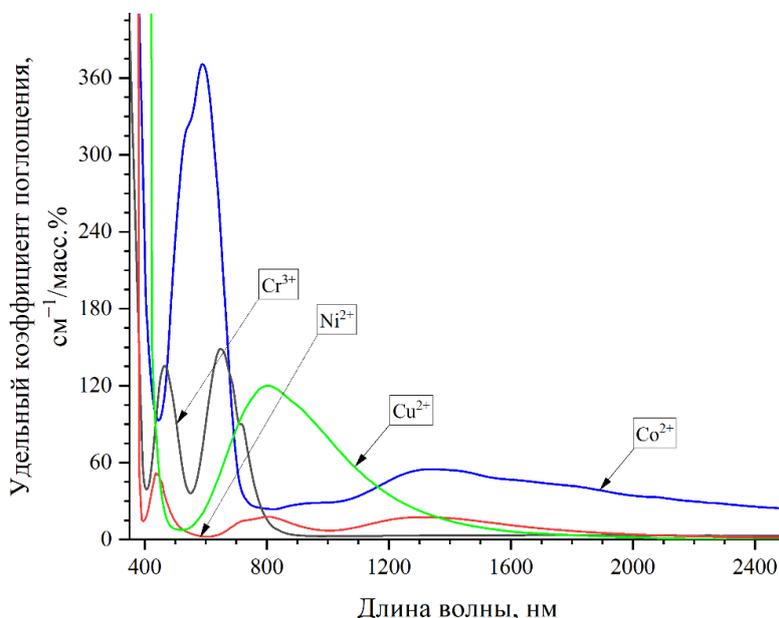


Рисунок 1 – Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения 3d-элементов в стекле состава  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{BiO}_{1.5})_{0.10}$

1. El-Mallawany R.A.H. Tellurite glasses handbook. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2011.
2. Краснов М.В., Замятин О.А. Примесное поглощение ионами меди (II) в висмутсодержащем теллуридно-цинкатном стекле // Неорганические материалы. 2023. Т.59. №5. С.540–547.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-73-10099).*

## МИКРОРЕАКТОРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА

Кудряшова Ю.С.<sup>1</sup>, Ковальчук Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия;

<sup>2</sup>СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, Россия

kadulinajul@mail.ru

Развитие современной науки и техники неразрывно связано с разработкой и исследованием новых материалов, обладающих ценными физическими, физико-химическими, механическими и другими свойствами. Минералоподобная керамика на основе силиката циркония (циркона) рассматривается как перспективный материал для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива, содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов.

Рассмотрен новый подход к синтезу исходных порошков – микрореакторный – для получения композитов (матриц) на основе структуры типа циркона [1, 2]. Синтез проводили в двухступенчатом аппарате с интенсивно закрученными потоками реагентов [1] для ускорения процесса образования искомого продукта, снижения агломерации частиц и масштабирования эксперимента.

Исходными веществами для получения порошков-прекурсоров  $(1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2)\text{-}x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ , где мольная доля  $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$  и  $1.0$ , служили ТЭОС,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Высушенные, измельченные и запрессованные в таблетки порошки композиций обжигали при  $850^\circ\text{C}$  12 ч для дальнейшего обезвоживания с образованием смеси оксидов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  и затем спекали при температурах  $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$  по 24 ч для получения керамических композитов  $(1-x)\text{ZrSiO}_4\text{-}x\text{ZrO}_2$ . Продукты синтеза и спекания анализировали методом рентгенографии; термического поведения – методом ДСК/ТГ.

На рис. 1а представлены для примера кривые ДСК/ТГ порошка-прекурсора  $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2)\text{-}0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . Две кривые отвечают двум разным концентрациям реагентов при подаче в микрореактор. Эндотермические эффекты на кривых ДСК отвечают потере воды и разложению продуктов синтеза с образованием смеси оксидов  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  при нагревании порошка до  $800^\circ\text{C}$  [2]. Наблюдаемые экзоэффекты с началом при  $785$  и  $855^\circ\text{C}$  на кривой 1 отвечают, по-видимому кристаллизации компонентов в композите  $0.5\text{ZrSiO}_4\text{-}0.5\text{ZrO}_2$ , что подтверждается данными РФА (рис. 1б, 1); на кривой 2 экзоэффект при  $827^\circ\text{C}$  отвечает, по-видимому кристаллизации циркона, при этом оксид циркония остается рентгеноаморфным (рис. 1б, 2).

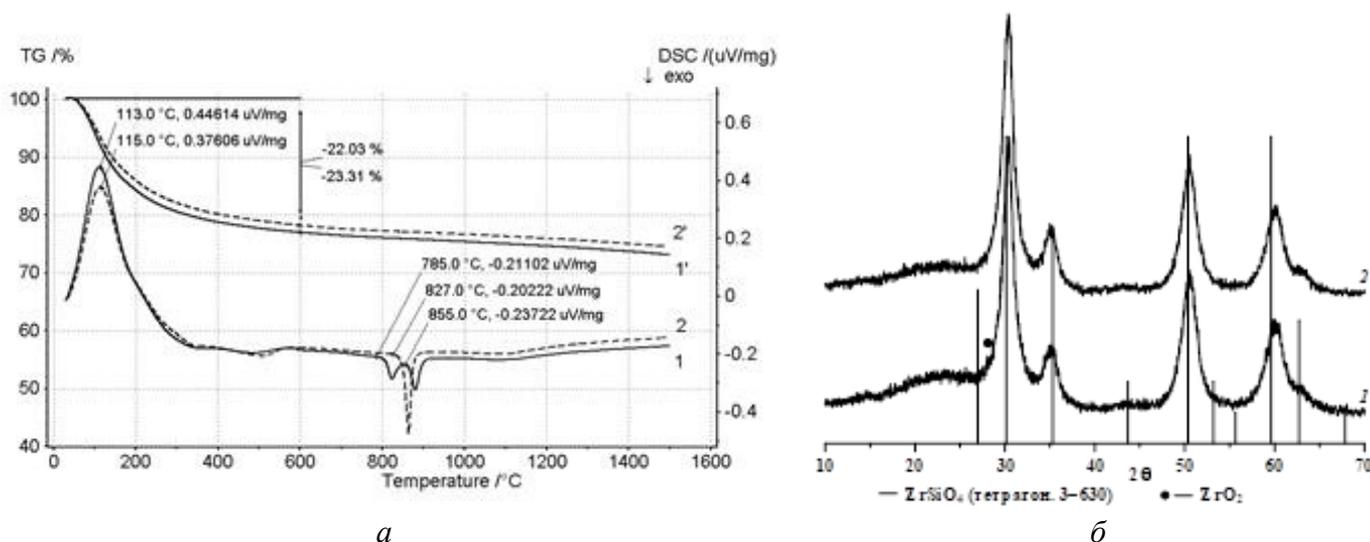


Рисунок 1 – Кривые ДСК порошков-прекурсоров  $0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3\text{-ZrO}(\text{OH})_2)\text{-}0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$  и соответствующие им кривые ТГ (а); рентгеновские дифрактограммы порошков  $0.5\text{ZrSiO}_4\text{-}0.5\text{ZrO}_2$  после прокаливания при  $850^\circ\text{C}$  12 ч (б)

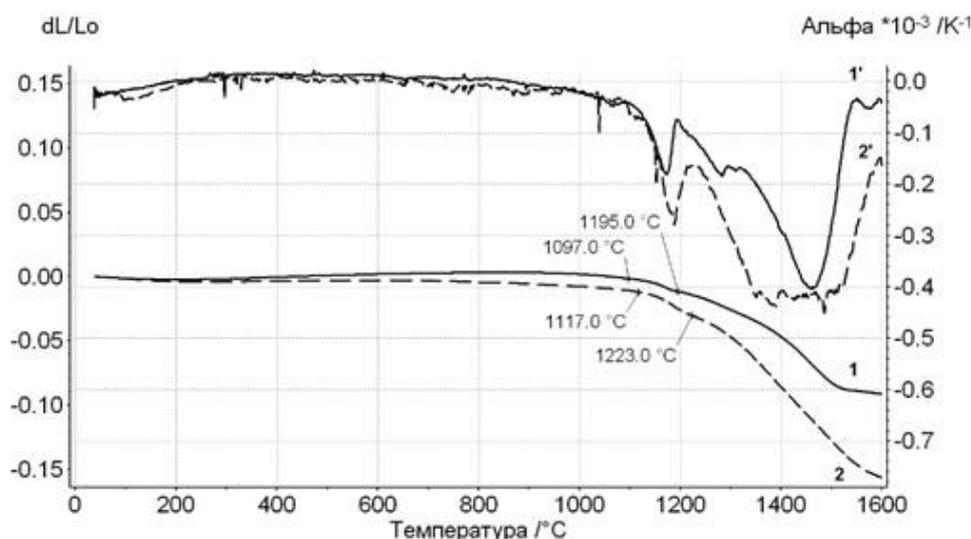


Рисунок 2 – Кривые дилатометрии керамических образцов  $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$  после ДСК ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ )

Кривые дилатометрии керамических образцов  $0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{ZrO}_2$  получены после ДСК ( $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ). Заметное спекание образцов начинается при нагревании до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Средний температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур  $100-1000\text{ }^\circ\text{C}$  соответствует величине  $-4.1 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ .

1. Fedorenko N.Y., Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Ugolkov V.L., Khamova T.V., Zdravkov A.V., Kalinina M.V., Shilova O.A., Mjakin S.V. Comparative study of zirconia based powders prepared by coprecipitation and in a microreactor with impinging swirled flows // *Ceram. Int.* 2022. V. 49. N 9. P. 13006–13013.

2. Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А.В., Мезенцева Л.П. Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония. // *Физ. хим. стекла.* 2023. Т. 49. № 5. С. 522–531.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00378).*

## РАЗРАБОТКА МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ СОРБЕНТОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Кузнецова А.А., Бразовская Е.Ю., Куриленко Л.Н.

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

*nzuaq@mail.ru*

Одним из наиболее важных аспектов, связанных с ядерной энергетикой, является обращение с радиоактивными отходами и их утилизация. Наличие радиоактивности у  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  требует их контроля во внешней среде. Радиоактивные изотопы  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  всегда присутствуют в охлажденной воде ядерных реакторов и в прудах хранилищах в виде ионов, следовательно, воду нельзя сбрасывать, пока изотопы не будут удалены. Загрязнение водной среды стронцием и цезием представляет серьезную угрозу для здоровья человека.  $^{90}\text{Sr}$  является токсичным, долгоживущим радионуклидом и может накапливаться в костях. Главный накопитель цезия в организме – мышцы, сердце, печень.

Изучение адсорбции катионов стронция и цезия из водных растворов актуально для экологических и промышленных исследований. Неорганические адсорбенты имеют преимущество перед органическими ионообменными смолами, например, устойчивость к кислотам или ионизирующему излучению. Минералы со структурой монтмориллонита (МТ) широко используются в различных отраслях промышленности – в качестве сорбентов для очистки воды и газов, осушителей, как связующие в катализаторах крекинга, и носителей катализаторов, а также

сорбентов медицинского назначения. МТ – глинистый минерал из группы смектитов подкласса слоистых силикатов с переменным химическим составом. Кристаллическая структура этих минералов состоит из слоев, построенных из трех сеток — двух тетраэдрических и расположенного между ними октаэдрической сетки брусита или гиббсита. В межслоевом промежутке могут находиться молекулы воды и обменные катионы. Этот минерал обладает способностью к сильному набуханию благодаря своему строению и имеет ярко выраженные сорбционные и ионообменные свойства по сравнению с другими глинистыми минералами. У природного МТ структура, свойства и состав могут значительно различаться и зависят от месторождения. Поэтому получение и исследование синтетического МТ с заданными характеристиками (состав, размер частиц, сорбционные характеристики) является актуальной задачей и может способствовать развитию многих отраслей.

Целью работы является изучение влияния химического состава синтетических МТ на их сорбционную способность по отношению к ионам  $Sr^{2+}$  и  $Cs^{+}$  в водных растворах для оценки возможности их использования в качестве компонентов защитных барьеров и для очистки радиоактивных отходов, а также исследование радиационной стойкости синтетических МТ и природного. Поскольку изотопы стронция и цезия испускают бета-частицы высоких энергий, радиационная стойкость является важной характеристикой адсорбентов [3].

В качестве объектов исследования были синтезированы образцы МТ состава  $Na_x(Al_{(2-x)}Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$  с разной степенью замещения Mg на Al, где  $x = 0.2, 0.5$  и  $1.0$ . Полученные образцы получили соответствующее обозначение – Al 0.2; Al 0.5; Al 1.0. [1] Также, в качестве объекта исследования была выбрана бентонитовая глина.

Полученные образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа для выявления фазового состава, пористые характеристики измерены методом низкотемпературной адсорбции азота, сорбционные. Для исследований изотерм адсорбции готовили исходные растворы солей  $Sr(NO_3)_2$  и  $CsNO_3 \cdot 2H_2O$  с концентрациями 100–500 мг/л. Влияние pH на адсорбцию катионов металлов исследовали, доведя начальный уровень pH до значений 10 путем добавления гидроксида натрия. Исследования проводили путем смешения 0.02 г образца с 20 мл раствора ионов металла в стеклянном бюксе при температуре 298 К. Для достижения адсорбционного равновесия образцы перемешивали в течение 24 ч. После достижения равновесия суспензию центрифугировали и определяли концентрацию металлов в надосадочной жидкости методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, а количество адсорбированного металла рассчитывали с применением уравнения:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m},$$

где  $q_e$  – адсорбционная емкость в равновесии, мг/г;  $C_{0,e}$  – исходная и равновесная концентрации металла в растворе, мг/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса навески, г.

Для обработки экспериментальных данных использовались различные модели с целью определения изотермических параметров.

Таблица 1. Максимальная сорбционная емкость.

Образец	Максимальная сорбционная емкость, мг/г			
	$Sr^{2+}$		$Cs^{+}$	
	pH7	pH10	pH7	pH10
Al0.2	72,4	65,4	102,4	91,0
Al0.5	71,6	71,0	114,8	92,0
Al1.0	105,3	71,3	154,6	98,5
Бентонитовая глина	71,5	59,2	74,3	66,5

На основании данных, представленных в таблице выше, можно сделать вывод, что наибольшая сорбционная емкость образцов проявляется при значении у раствора pH 7.

Самые высокие значения у Al 1.0, у образцов Al 0,2 и Al 0,5 примерно одинаковые, а

наименьшее значения у бентонитовой глины. Такие результаты могут быть объяснены наличием примесей в природном образце (бентонитовая глина), что понижает сорбционную емкость.

1. Голубева О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: дис. ... док. хим. наук: 02.00.04—физическая химия, Санкт-Петербург, 2016. – 438 с.

2. Reinholdt M., Meihe-Brendle J., Delmotte L., Le Dred R., Tuilier M.H. Synthesis and characterization of montmorillonite-type phyllosilicates in a fluoride medium // *Clay Minerals*. 2005. V.40. P. 177-190.

3. Abdollahi T., Towfighi J., Rezaei-Vahidian H. Sorption of cesium and strontium ions by natural zeolite and management of produced secondary waste // *Environmental Technology & Innovation*. 2020, V. 17, 100592

4. Mironyuk I., Vasylyeva H., Mykytyn I., Savka K., Gomonai A., Zaviropulo A., Vasyliov O. Adsorption of yttrium by the sodium-modified titanium dioxide: Kinetic, equilibrium studies and investigation of Na-TiO<sub>2</sub> radiation resistance // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023, V. 156, 111289.

### **НАНОКОМОЗИЦИОННЫЕ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ**

Кузнецова Е.В.<sup>1</sup>, Овчинников А.Е.<sup>1</sup>, Возняковский А.А.<sup>2</sup>, Попрукайло А.В.<sup>1</sup>, Возняковский А.П.<sup>3</sup>,  
Овчинников Е.В.<sup>1</sup>, Костюкович Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь*

<sup>2</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В.Лебедева,  
Санкт-Петербург, Россия*

ovchin@grsu.by

Сегодня нанотехнологии применяются в различных областях науки, техники и технологий, таких как автомобилестроение, аэрокосмическая и военная промышленность, стоматология, медицина и электроника. Наноконпозиты-матричные материалы, содержащие более одного компонента, в которых любой из них может находиться в нанодиапазоне. Применение наноматериалов позволяет улучшить производительность при изготовлении композитов и преодолеть технологические ограничения при переработке традиционных полимерных материалов. Изготовление полипропилена и полиэтилена достигло 177,5 млн тонн в 2015 году, что указывает на высокую потребность данных материалов в мире для изготовления изделий и конструкций для разнообразных приложений. Это связано с достаточно низкой стоимостью полиолефинов, хорошими механическими и физическими свойствами, которые находят применение в самых разных областях. Исходные полимеры без каких-либо добавок могут не соответствовать требованиям повседневной жизни. Увеличение спроса на полимеры, достигается путем улучшения таких параметров, как твердость, эластичность, износостойкость, что может быть достигнута путем добавления некоторых добавок и создания композитов, отвечающих сегодняшним потребностям. Последние тенденции в получении полимеров играют важную роль при использовании нанонаполнителей и нановолокн для производства наноконпозитов. Добавление модификатора в любой полимерный материал улучшает межфазные взаимодействия неорганических и органических модификаторов с полиолефиновыми цепями при получении наноконпозитов. В процессе модификации создаются различные надмолекулярные системы с морфологическими признаками существенно отличающимися от исходных полимеров, что сказывается на физических, химических и теплофизических характеристиках полимерных материалов.

Полиэтилен (ПЭ) является одним из наиболее широко используемых коммерческим полимером благодаря своим хорошим механическим свойствам, химической стойкостью и простотой переработки. Применение нанонаполнителей в качестве модификаторов полиэтилена является активной областью исследований в связи с резким изменением физико-механических

характеристик модифицируемого материала специфические свойства. Термин наномодификатор можно сформулировать следующим образом - материал, который имеет хотя бы одном измерении геометрические размеры, находящиеся в нанометровом диапазоне. Введение нанонаполнителя влияет также на структурные характеристики полиэтилена, поскольку физические свойства полимеров на прямую зависят от структуры. Механические и физические свойства многих полимерных материалов определяются габитусом кристаллитов, которые отвечают за структуру и морфологию полимеров и композиций на их основе.

Целью данной работы являлось изучение структуры композиционных материалов на основе полиолефинов (ПО), модифицированных нанодисперсными графеноподобными частицами, получаемым по технологии СВС.

В качестве объектов исследований использовали полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 277-03 (ГОСТ 16338-85), полиэтилен высокого давления (ПЭВД) марки 16207-020 (ГОСТ 16337-85). Полимеры модифицировали нанодисперсными графеноподобными частицами, получаемым по технологии СВС.

Данный модификатор получают по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из органического сырья в смеси со специальными горючими материалами и катализаторами. Размер первичных нанокристаллов находится в пределах 5-10 нм. Композиции готовили методом механического смешения порошков исходных ПО с наполнителем. Образцы для физико-механических испытаний получали методом литья под давлением. Содержание наполнителя в композиции варьировали в пределах от 0,01 до 1 масс %.

Для определения структурных изменений в ПЭНД и ПЭВД при введении ультрадисперсных кластеров синтетического углеродного вещества исследовались рентгенограммы, полученные на рентгеновском дифрактомере общего назначения ДРОН-3.0.

На рентгенограммах ПЭНД и ПЭВД, модифицированных ультрадисперсными кластерами синтетического углерода в области углов дифракции  $2\theta = 15-29^\circ$  (для ПЭНД) и  $2\theta = 11-32^\circ$  (для ПЭВД) наблюдается отчетливое гало с наложенными на него достаточно выраженным брэгговскими максимумами. В области углов  $2\theta=36-47^\circ$  (для ПЭНД) и  $2\theta=32-47^\circ$  (для ПЭВД) на рентгенограммах отмечено второе более размытое гало.

Проведенный расчет значений степени кристалличности показал, что введение модификатора не изменяет степени кристалличности модифицированных полимеров. Степень кристалличности не зависит от концентрации модификатора и остается постоянной и составляет  $\sim 94\%$ .

Однако модификатор оказывает влияние на средний размер кристаллитов полиэтилена. Введение 0,01 % модификатора в ПЭНД приводит к уменьшению размеров кристаллитов с 358 Å до 350 Å. Дальнейшее увеличение содержания графена уменьшает средний размер кристаллитов до 308 Å (концентрация 0,5 %). Аналогичная зависимость размеров кристаллических агрегатов полиолефинов от концентраций нанодисперсных графеновых частиц характерно и для ПЭВД.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ МАССИВОВ GaAs НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ И Ni НАНОЧАСТИЦ**

Кузьмин В.А.<sup>1</sup>, Монастыренко А.О.<sup>2</sup>, Березовская Т.Н.<sup>2</sup>, Мохов Д.В.<sup>2</sup>, Буравлев А.Д.<sup>1,3,4,5</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН,  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Университет при Межпарламентской Ассамблее ЕвразЭС, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>4</sup>*Физико-технический институт имени А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>5</sup>*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия*

Vkuzmin98@yandex.ru

Хорошо известно, что массивы вертикально-стоящих полупроводниковых нитевидных нанокристаллов (ННК), благодаря своей развитой площади поверхности, представляют большой интерес, с точки зрения, применения их в различных детекторах, фотовольтаических и

фотокатализационных системах [1-2]. Более того, на основе подобных массивов ННК и металлических наночастиц (НЧ) возможно формирование гибридных наноструктур, которые могут демонстрировать уникальные свойства, связанные, например, с более эффективным поглощением света и интенсивным излучением вследствие поверхностного плазмонного резонанса [2-4]. Несмотря на то, что исследования до сих пор ведутся в этом направлении, одной из технологических сложностей при их создании остается, в первую очередь, однородное нанесение металлических НЧ на ННК. Так как прямой синтез подобных гибридных наноструктур невозможен, существуют различные способы нанесения металлических НЧ такие, как химическое осаждение из растворов, магнетронное и лазерное напыление, атомно-слоевое осаждение [3]. Кроме этого, на сегодняшний день одним из альтернативных подходов может быть использование метода электрохимического осаждения, который является, в свою очередь, простым, но достаточно эффективным способом [5].

В данной работе представлены результаты по формированию гибридных наноструктур типа Ni НЧ/GaAs ННК при помощи метода электрохимического осаждения. Синтез вертикально-стоящих массивов GaAs ННК осуществлялся методом молекулярно-пучковой эпитаксии на Si подложках, легированных бором. Осаждение Ni на GaAs ННК осуществлялось из электролита на основе сернокислого раствора, основным компонентом которого являлся  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , под воздействием постоянного электрического поля. Было продемонстрировано, что при достаточно малых значениях постоянного тока можно осуществлять осаждение Ni НЧ, размер которых не превышает 50 нм, на поверхности ННК, а также формирование Ni кластеров сферической формы на кончиках GaAs ННК.

1. He J., Li J., He Y., Ren Y., Li S., Xing S., Gao R., Cai W., Fu C. Core-shell ferroelectric nanowire arrays for photovoltaic applications // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. Т. 960. С. 170692.

2. Li D., Yan X., Lin C., Huang S., Tian Z.R., He B., Yang Q., Yu B., He X., Li J., Wang J., Zhan H., Li S., Kang J. Synthesis of ZnO/Si Hierarchical Nanowire Arrays for Photocatalyst Application // *Nanoscale Research Letters*. 2017. Т. 12. №. 1.

3. Kristina Prigoda, Anna Ermina, Vladimir Bolshakov, Denis Nazarov, Ilya Ezhov, Oleksiy Lutakov, Maxim Maximov, Vladimir Tolmachev, Yuliya Zharova. The Array of Si Nanowires Covered with Ag Nanoparticles by ALD: Fabrication Process and Optical Properties // *Coatings*. 2022. Т. 12. №. 11. С. 1748.

4. Pescaglini A., Iacopino D. Metal Nanoparticles-Semiconductor Nanowire Hybrid Nanostructures for Plasmon-enhanced Optoelectronics and Sensing // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Т. 3. №. 45.

5. H. Lv, Q. Pan, Y. Song, X.-X. Liu, T. Liu. A Review on Nano-/Microstructured Materials Constructed by Electrochemical Technologies for Supercapacitors // *Nano-Micro Letters*. 2020. Т.12. №.1. С. 118.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМЕЩЕНИЯ ИОНОВ КАЛИЯ НА ПРОТОНЫ В СЛОИСТОМ ОКСИДЕ $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$**

Кулагина А.В., Храмова А.Д., Силукоков О.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st094540@student.spbu.ru*

Структура слоистого оксида гексаниобата калия представляет из себя слои ниобий-кислородных октаэдров, между которыми располагаются катионы калия (рисунок 1). Ниобатные слои расположены вдоль кристаллографической оси *b*, упакованные в соответствии с орторомбическим типом элементарной ячейки. Пространственная группа:  $\text{P}2_12_1$ ; Параметры ячейки:  $a = 7.83 \text{ \AA}$ ,  $b = 33.21 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.46 \text{ \AA}$  [1].

Характерной особенностью этой структуры является наличие двух типов межслоевого пространства, обозначенных I и II. Их разделение основано на разнице в ориентации ниобатных слоев. Исходя из этого, оба пространства обладают разными химическими свойствами. Например, межслоевое пространство I подвергается интеркаляции (процесс внедрения каких-либо частиц в межслоевое пространство) молекул воды уже при контакте  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  с влажной атмосферой, в то время как межслоевое пространство II при обычных условиях не подвергается гидратации [2].

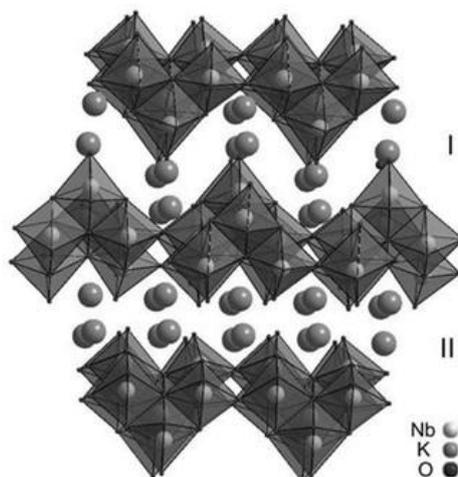
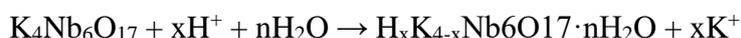


Рисунок 1 – Структура слоистого оксида  $K_4Nb_6O_{17}$

В представленной работе изучался другой процесс, проходящий по разному в межслоевых пространствах I и II - замещения щелочных катионов на протоны (протонирование, полученные в результате формы называются протонированными). В общем виде можно представить этот процесс следующей реакцией:



Данная реакция в зависимости от условий потенциально позволяет получить протонированные формы как только по одному из межслоевых пространств ( $H_2K_2Nb_6O_{17}$ ), так и по обоим сразу ( $H_4Nb_6O_{17}$ ). Подобные протонированные формы могут иметь различные физико-химические свойства, в частности каталитические, а также могут быть использованы для получения отличающихся друг от друга нанослоев, в результате физико-химического расщепления вдоль содержащего протоны межслоевого пространства. В литературе можно столкнуться с противоречивыми данными о получении протонированных форм  $K_4Nb_6O_{17}$ , а также с недостаточным количеством информации по данной тематике. В связи с этим было решено исследовать процесс замещения ионов калия на протоны в слоистом оксиде  $K_4Nb_6O_{17}$  в различных условиях.

Исходный оксид  $K_4Nb_6O_{17}$  помещался в пробирку, которую заполняли избытком соляной кислоты. Далее пробирка с полученной суспензией ставилась на ротационный шейкер, где перемешивалась в течение 24 часов. Протонирование проводилось при комнатной температуре и нагреве  $60^\circ C$ . Затем целевое вещество отфильтровывали, промывали водой и сушили при  $60^\circ C$  в эксикаторе. Для получения соединений с разными степенями замещения катионов калия использовались растворы с различной концентрацией кислоты: 12 М, 10 М, 8 М, 6 М, 4 М, 2 М, 1 М и 0,5 М.

Была получена зависимость степени протонирования от концентрации кислоты и времени. Контроль над результатами синтеза осуществлялся с использованием метода РФА, АЭС-ИСП, ТГ, ИК-спектроскопия, рамановская спектроскопия, ЭДС.

1. Bizeto M.A., Constantino V.R.L. Structural aspects and thermal behavior of the proton-exchanged layered niobate  $K_4Nb_6O_{17}$ . 2004. Vol. 39. P. 1729–1736.

2. Titanates H. et al. Study of Photocatalytic Activity of Layered Oxides : 2012. Vol. 82, № 4. P. 635–638.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10110). Работы проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ НАГРУЖЕНИЯ НА ПРОЧНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Куропятник А.М.<sup>1,2</sup>, Балабанов С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия  
yilittit@gmail.com

Для исследования влияния скорости нагружения на предел прочности 3D-печатных полимерных материалов были изготовлены образцы цилиндрической формы с применением аддитивных технологий, высотой  $H=30$  мм и диаметром  $D=15$  мм. 3D-печать проводилась на принтере Artillery Sidewinder X1 из полилактида. Испытания проводились согласно ГОСТ 4651-2014 при скоростях испытаний 1,2,5,10,20 мм/мин. По полученным данным были построены деформационные кривые (рисунок 1а).

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (1)$$

где  $\sigma$ -напряжение,  $F$  - сила нагружения,  $A$  - площадь сечения образца.

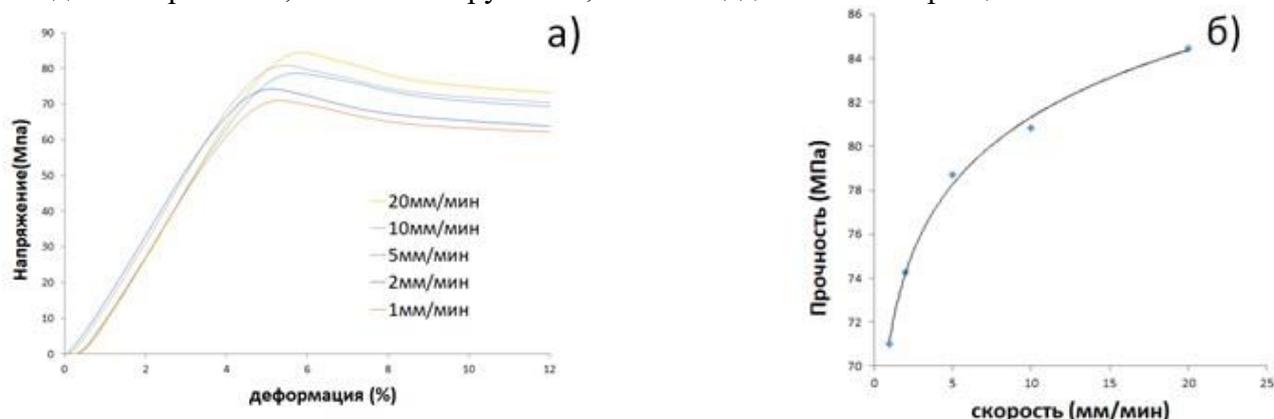


Рисунок 1 – а) зависимость напряжения от деформации б) зависимость прочности от скорости нагружения

По деформационным кривым были определены пределы прочности образцов в зависимости от скорости нагружения. Показано, что предел прочности полимерного материала, полученного с применением аддитивных технологий, растет при увеличении скорости нагружения (рисунок 1б). Можно сделать вывод о том, что в отличие от большинства металлов прочностные характеристики изделий, напечатанных из полимерных материалов, напрямую зависят от скорости нагружения. При расчете конструкций необходимо учитывать влияние скорости нагружения на физико-механические свойства полимерных изделий полученных с применением аддитивных технологий.

1. Гост 4651-2014 Пластмассы. Методы испытания на сжатие.

*Работа выполнена при поддержке гранта № 20-73-10171.*

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БЕЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ СБОРКИ СТЕКОВ ТОТЭ

Кучугуров А.В.<sup>1,2</sup>, Никонорова В.А.<sup>1,2</sup>, Ерпалов М.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Alexey.Kuchugurov@urfu.ru

В данной работе рассматривается влияние щелочноземельных оксидов на свойства бесщелочных силикатных стёкол. Рассмотрено влияние на кристаллизацию, термический коэффициент линейного расширения и характеристические температуры  $T_g$ ,  $T_s$ .

Были подобраны составы бесщелочных силикатных стёкол для синтеза стеклогерметика,

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ  
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

содержащие BaO в пределах 0 – 40 мол.%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в пределах 0 – 10 мол.%, CaO в пределах 10 – 40 мол.%, SrO в пределах 0 – 30 мол.%, ZnO в пределах 0 – 5 мол.%, MgO в пределах 0 – 7 мол.%.

Был отработан температурный режим синтеза стеклогерметика, способ получения стеклопорошка с заданной дисперсностью, методика получения образцов для измерения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

Экспериментально выявлено влияние содержания щелочноземельных оксидов на значения характеристических температур, значения ТКЛР и кристаллизационную способность стёкол.

Таблица 1. Температурный коэффициент линейного расширения и характеристические температуры стеклогерметиков.

Материал	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4
ТКЛР×10 <sup>-6</sup>	11,25	10,32	11,13	10,82
T <sub>g</sub> °C	669,8	665,3	624,7	622,4
T <sub>s</sub> °C	718,1	710,3	683,5	671,7

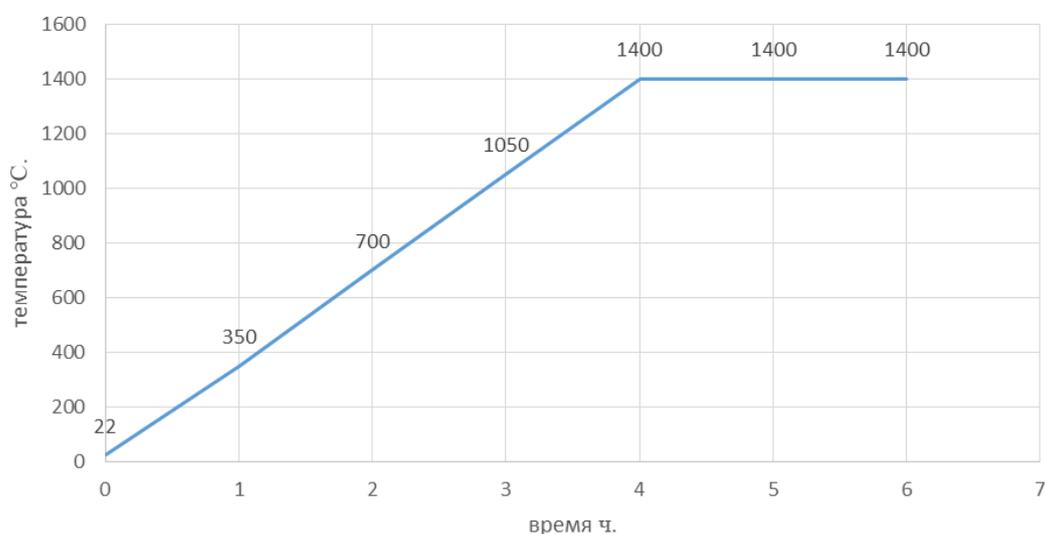


Рисунок 1 – Температурный режим синтеза стеклогерметика

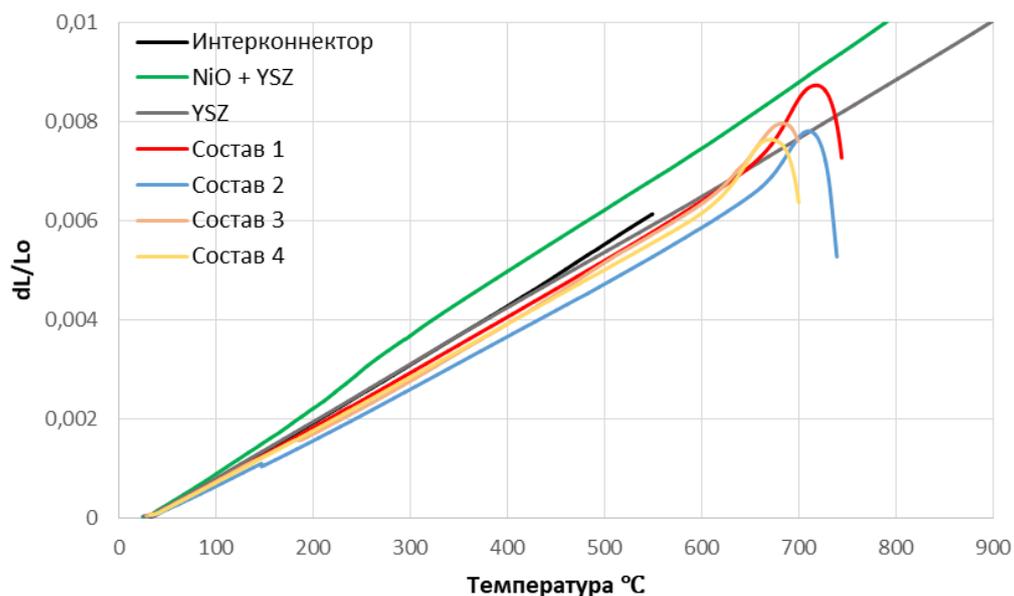


Рисунок 2 – График сравнения температуры линейного расширения составов стеклогерметика и материалов ТОТЭ

В ходе исследования стекол была выполнена качественная оценка кристаллизационной способности, было установлено какой температуре соответствует та или иная степень кристаллизации в зависимости от содержания щелочноземельных оксидов.

Для стекла Состав 4 при диапазоне температур 0-830°C кристаллизация отсутствует, в интервале температур 850-890°C наблюдается поверхностная кристаллизация, состоящая из разобренных кусочков, при температурах 900-950°C наблюдается поверхностная кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки. Для стекла Состав 3 при диапазоне температур 0-835°C кристаллизация отсутствует, в интервале температур 840-890°C наблюдается поверхностная кристаллизация, состоящая из разобренных кусочков, при температурах 890-950°C наблюдается поверхностная кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки. Для стекла Состав 2 при диапазоне температур 0-830°C кристаллизация отсутствует, в интервале температур 850-870°C наблюдается поверхностная кристаллизация, состоящая из разобренных кусочков, при температурах 880-950°C наблюдается поверхностная кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки. Для стекла Состав 1 при диапазоне температур 0-870°C кристаллизация отсутствует, в интервале температур 880-940°C наблюдается поверхностная кристаллизация, состоящая из разобренных кусочков, при температуре 950°C наблюдается поверхностная кристаллизация в виде сплошной тонкой пленки.

1. Kaur G. Solid Oxide Fuel Cell Components: Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals. Switzerland: Springer, 2016. 408 p.
2. Mahapatra M.K., Lu K., Glass-based seals for solid oxide fuel and electrolyzer cells – A review // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2010. V. 67, P. 65-85.
3. Donald I.W., Mallinson P.M., Metcalfe B.L. et al. Recent developments in the preparation, characterization and applications of glass- and glass-ceramic-to-metal seals and coatings // Journal of Materials Science. 2011. V. 46, P. 1975–2000.

## **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛИЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТРУКТУР**

Леонидова А.А.<sup>1</sup>, Прокуратов Д.С.<sup>1,2</sup>, Никоноров Н.В.<sup>1</sup>, Старосек Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Отдел научно-технологической экспертизы, Государственный Эрмитаж,  
Санкт-Петербург, Россия*

aaleonidova@itmo.ru

В археометрической науке существует множество трудностей, связанных с анализом химического состава многослойных предметов, в первую очередь, объектов культурного наследия, представляющих собой специфическую категорию материальных объектов. Распространенный метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) не дает целостного представления о химическом составе каждого слоя отдельно. В свою очередь, методы оптической томографии, позволяющие различать стратиграфию, не обеспечивают информацией о химическом составе.

Лазерно-искровая эмиссионная спектроскопия (ЛИЭС) – аналитический метод, основанный на лазерной абляции поверхности материала с образованием ионизированной плазмы. С помощью оптического волокна часть плазмы собирается в спектрометр, детектор регистрирует эмиссионный сигнал, а компьютер выводит результаты измерения в виде спектра. При многократном воздействии лазерного излучения образуется кратер (диаметром 150–200 мкм) с контролируемой глубиной. Химический состав фиксируется при каждом отдельном импульсе, что позволяет отслеживать малейшие изменения в приповерхностных слоях.

ЛИЭС обеспечивает проведение не только качественного, но и количественного анализа химического состава вещества. При переходе к количественному методу анализа раскрывается преимущество данного метода в возможности построения концентрационного профиля для всех исследуемых элементов. Цель данного исследования заключается в разработке количественного метода ЛИЭС выявления возможности различать различные технологии производства археологических керамических изделий. Количественный анализ химического состава требует наличия большого количества эталонных образцов. По этой причине в ходе исследования были

синтезированы силикатные стекла с добавлением Pb, Sn, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Cu в диапазонах концентраций, типичных для керамических глазурей, а также керамические образцы с различными техниками глазурования, имитирующими реальные исторические технологии. Также разработанный метод применен для исследования обнаруженных при раскопках Галича и Полоцка исторических глазурованных плиток домонгольского периода. Для данных объектов построены профили распределения концентраций исследуемых элементов в глубину, проведено сравнение с синтезированными керамическими образцами. На основании полученных данных сделаны выводы о возможных технологиях глазурования, применявшихся для архитектурного декора на территории Древней Руси в XII–XIII веках. Таким образом, в исследовании раскрыт потенциал ЛИЭС как практически неразрушающего метода, позволяющего изучать стратиграфию объекта.

*Работа выполнена при поддержке Университета ИТМО (проект № 621317  
Фундаментальные и прикладные вопросы фотоники). Автор выражает благодарность к.ф.-м.н.  
Асееву В.А. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

### **СОРБЦИОННЫЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧАСТИЦ ПОРИСТОГО СТЕКЛА, МАГНЕТИТА И КОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ В РАСТВОРАХ КАТИОННОГО КРАСИТЕЛЯ РОДАМИНА Б**

Лопатина Е.С.<sup>1</sup>, Волкова А.В.<sup>1</sup>, Ермакова Л.Э.<sup>1</sup>, Антропова Т.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
st102216@student.spbu.ru

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является получение различного типа магнитных материалов, в том числе композитных на основе наночастиц (НЧ) магнетита и пористых силикатных матриц, что позволяет избежать агрегации НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в жидкой дисперсионной среде, и, следовательно, улучшить их функциональные свойства. Изучение процесса сорбции красителей на исходных оксидах и их композитах является чрезвычайно актуальным с точки зрения как сорбционно-мембранных и фотокаталитических технологий водоочистки, так и получения новых типов твердотельных лазеров, биосенсоров, элементов солнечных батарей, наноматериалов для медицины.

В рамках работы получены порошки магнетита и магнетитсодержащего композита на основе высококремнеземного пористого стекла (ПС) (средний диаметр пор ~ 60 нм, объемная пористость 0.76) с содержанием железосодержащей фазы 10 мас. %. Образование фазы магнетита и формирование композитных частиц по типу «пористое ядро – оболочка» подтверждено методами РФА, спектроскопии КР, СЭМ, ЭДС. Установлено, что в растворе индифферентного электролита (NaCl) поверхность ПС и композита при pH ≥ 4 заряжена отрицательно, а значение изоэлектрической точки составляет рН<sub>ИЭТ</sub> = 4.5 ± 0.1. Величина адсорбции красителя для всех исследованных материалов линейно возрастает при увеличении содержания Родамина Б во всем исследованном концентрационном интервале (10<sup>-6</sup> М – 10<sup>-4</sup> М), что может быть связано как с возможностью полимолекулярной адсорбции красителя, так и высокой специфичностью органического иона. Установлено, что величина адсорбции Родамина Б на композите в первую очередь определяется положением ТНЗ и специфичностью органических ионов к силикатной поверхности, а дзета-потенциал композитных частиц - различием в специфичности органических катионов к поверхности магнетита и оксида кремния.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных центров Научного парка СПбГУ по направлению «Нанотехнологии», «Оптическое и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования».

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект ИХС РАН FFEM-2022-0004, Гос. регистрация № 1021050501068-5-1.4.3).*

**МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА СО СТРУКТУРОЙ ФЕРРЬЕРИТ: ВЛИЯНИЕ СВЧ АКТИВАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Макова А.С.<sup>1,2</sup>, Зубкова Е.Ю.<sup>3,4</sup>, Чеснокова А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

amakova1997@gmail.com

С середины XX столетия цеолиты, представляющие собой пористые кристаллические алюмосиликаты с варьируемым составом и размером пор, активно используются в качестве катализаторов в нефтехимии органическом синтезе. Мировое производство синтетических цеолитов в 2022 году было на сумму 5.1 млрд. долларов и предполагается оно достигнет 7.3 млрд. долларов в 2031 году. В последние годы, учитывая важное промышленное применение цеолита феррьерит (FER) с двумерной микропористой структурой, были предприняты большие усилия для улучшения синтеза цеолита FER и, таким образом, снижения стоимости его синтеза и повышения каталитических характеристик.

Цеолит FER может быть получен гидротермальным и сольвотермическим методами. Длительное время синтеза является одним из недостатков этих методов. Эта проблема может быть решена проведением синтеза цеолита FER в условиях СВЧ активации. Микроволновый синтез является перспективным способом получения цеолитов, поскольку он позволяет получать материалы с высокой кристаллическостью без содержания примесных фаз за короткий промежуток времени, но и настраивать физико-химические и текстурные свойства путем варьирования времени синтеза и мощности микроволн.

Целью данной работы было установление влияния времени микроволнового синтеза цеолита FER на его текстурные, кислотные и каталитические свойства в реакции синтеза 1,5-бензотриазепина из ацетона и 1,2-фенилендиамина, а также и установление связей между кислотными и каталитическими свойствами полученных материалов

Цеолит FER (молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ ) был получен микроволновым методом при температуре 190 °С в течение 6-12 ч. H-форма цеолита FER была получена с помощью ионного обмена с использованием 1 М раствора нитрата аммония. Структурные и кислотные свойства материалов были изучены комплексом физико-химических методов такими как, метод низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, сканирующей электронной микроскопией, инфракрасной спектроскопией с использованием CO, CD<sup>3</sup>CN и пиридина в качестве молекул-зондов.

Согласно полученным данным, время СВЧ активации влияет на текстурные характеристики FER. С увеличением времени синтеза с 6 до 12 ч наблюдается снижение внешней поверхности с 15.7 до 8.9 м<sup>2</sup>/г и росту отношения объема микропор к суммарному объему пор ( $V_{\mu}/V_{\Sigma}$ ) с 0.63 до 0.76 благодаря росту упорядоченности системы.

Это согласуется с данными ИК спектроскопии. В ИК спектрах FER образцов с увеличением времени синтеза снижается интенсивность полосы 3745 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебаниям Si-OH групп и растет интенсивность полосы 3600 см<sup>-1</sup>, относящаяся к мостиковым Si(OH)Al.

Влияние времени микроволнового синтеза цеолита FER на количество кислых центров было изучено методом ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. Установлено, что с увеличением времени синтеза с 6 до 12 ч количество Бренстедовских кислых центров (БКЦ) возрастает с 0.103 до 0.129 ммоль/г. Аналогичная тенденция установлена и при исследовании кислотных свойств методом ИК спектроскопии с использованием CD<sub>3</sub>CN в качестве молекулы-зонда.

Каталитические свойства цеолита FER были изучены в реакции синтеза 1,5-бензотриазепина (1,5-БД) из 1,2-фенилендиамина (1,2-ФД) и ацетона. Показано, что в их присутствии реакция протекает при молярном отношении ацетон/1,2-ФД равном 2.5-5.0 и 55°С. Скорость реакции и выход 1,5-бензотриазепина возрастали с увеличением времени СВЧ активации, что было связано с ростом количества БКЦ. Максимальная конверсия 1,2-ФД (76.4%) и селективность по 1,5-БД (90.6 %) наблюдались в присутствии цеолита H-FER, полученного после 12 ч СВЧ активации.

Продемонстрировано преимущество микроволнового метода синтеза перед классическим гидротермальным методом. Выход 1,5-БД в присутствии цеолита FER, полученного традиционным гидротермальным методом, в 1.8 раза меньше, что связано с низкой удельной поверхностью и количеством БКЦ.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант № 075-15-2021-591) и поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007).*

*Автор выражает благодарность д.х.н. Тимофеевой М.Н., д.х.н. Кустову Л.М., к.х.н. Панченко В.Н. и к.х.н. Ткаченко О.П. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## **ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ МИКРОРЕАКТОР С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ: ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

Макушева И.В.<sup>1,2</sup>, Абиев Р.Ш.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов имени И.В. Гребениčkова, Санкт-Петербург, Россия  
abiev.rufat@gmail.com

В последнее время применение микроструктурированных реакторов в химической промышленности приобретает всё более значительные масштабы – области применения микротехнологий стремительно расширяются. В отличие от традиционного «капельного» метода (прямого или обратного соосаждения), в микрореакторном синтезе растворы солей и осадителя подаются с равными (или сопоставимыми) расходами. Использование микрореакторов в химической технологии позволяет повысить управляемость процессами переноса вещества и энергии, а за счет приближения к масштабу наноразмерных и субмикронных частиц удается получать более узкое распределение частиц по размерам, а также избавиться от примесных фаз [1].

В данной работе проводились исследования двухступенчатого вихревого струйного микроаппарата (микро-ВСА-2) [2].

Для выявления особенностей гидродинамики исследуемого аппарата было выполнено несколько серий экспериментов и численных расчетов с использованием программы COMSOL Multiphysics v. 5.6 (модуль Turbulent Flow, k-ε). Расчёты проводились для способа подачи ТВ+Ц.

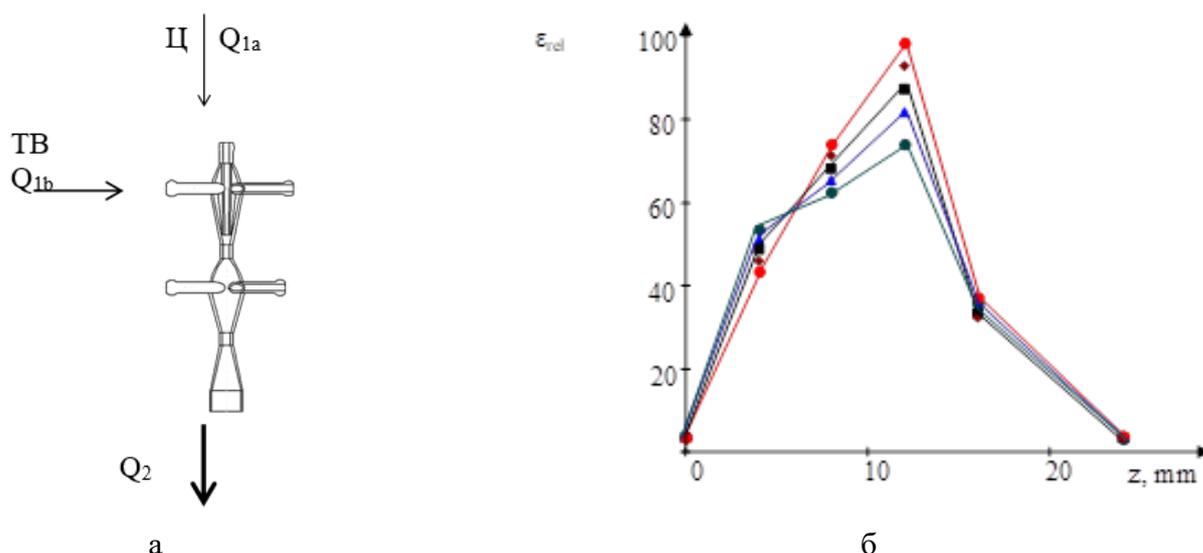


Рисунок 1 – а) Способ подачи жидкости в микро-ВСА2; б) Зависимость относительной удельной скорости диссипации энергии от координаты сечения

Результаты численного моделирования демонстрируют преобладающую диссипацию энергии в зоне горловины, что имеет принципиальное значение при конструировании микрореакторов. Показано, что подача растворов ТВ+Ц обладает преимуществами перед двумя другими способами подачи (ТВ+ТВ и ТВ+ТН).

1. Абиев Р.Ш., Макушева И.В. Влияние макро- и микросмешения на процессы растворного синтеза частиц оксидных материалов в микроаппаратах с интенсивно закрученными потоками // Теор. основы хим. технол. 2022. Т. 56. С. 137–147.

2. Абиев Р.Ш. Патент РФ №2748486. Микрореактор-смеситель многоступенчатый с закрученными потоками. Заявка: 2020111799, 20.03.2020. Опубликовано: 26.05.2021 Бюл. № 15.

*Работа выполнена в рамках госзадания ИХС РАН  
(проект №1021050501070-0-1.4.3 (0081-2022-0006)).*

## **СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МАРГАНЦА $MnO_x$ В РЕАКТОРЕ С МАГНИТНОЙ МЕШАЛКОЙ И В МИКРОАППАРАТЕ С ВСТРЕЧНЫМИ ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ**

Малаховская А.Ю.<sup>1,2</sup>, Абиев Р.Ш.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
malahovskaya.alina@yandex.ru*

В настоящее время растет потребность в более эффективных системах накопления заряда, к которым относятся суперконденсаторы. Они способны обеспечить высокую ёмкость при небольших габаритах и меньше подвержены износу. Благодаря своей структуре суперконденсаторы могут проработать на сотни тысяч циклов заряда-разряда больше, что способствует повышению экономичности и экологичности.

Из-за высокой окислительной способности марганца перспективно использование его соединений в качестве материала для создания суперконденсаторов. В данной работе проведен синтез в реакторе с магнитной мешалкой и в микрореакторе с встречными закрученными потоками. Изучено влияние скорости подачи реагентов на фазовый состав и размер частиц.

Микросмешение – самый сложный уровень перемешивания в аппаратах – состоит из вязко-конвективной деформации элементов жидкости и ускоряет распад агрегатов жидкости вплоть до диффузионного масштаба. Микрореакторный синтез по своей сути является высокоскоростной разновидностью совместного осаждения. Данная методика позволяет добиться получения наночастиц с размерами, не превышающими 50 нм, с однородными составом, структурой и свойствами [1].

В колбу со смесью реагентов с разными показателями pH при перемешивании производилась подача соли  $Mn(NO_3)_2$ . На рис. 1 представлены результаты рентгено-фазового анализа полученных частиц. Нами выявлен оптимальный pH, при котором ёмкость частиц являлась наибольшей (рис. 2).

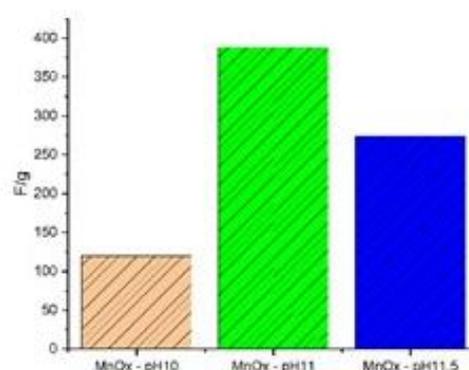
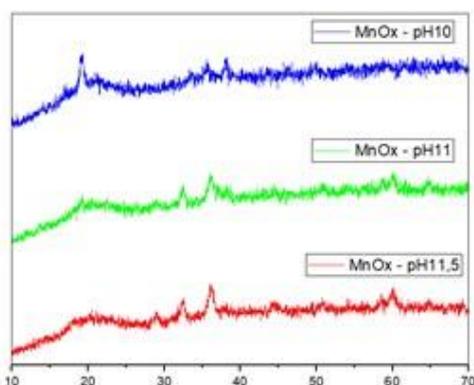


Рисунок 1 – РФА частиц  $MnO_x$ , полученных при разных pH среды

Рисунок 2 – Ёмкость образцов, полученных при разных pH среды

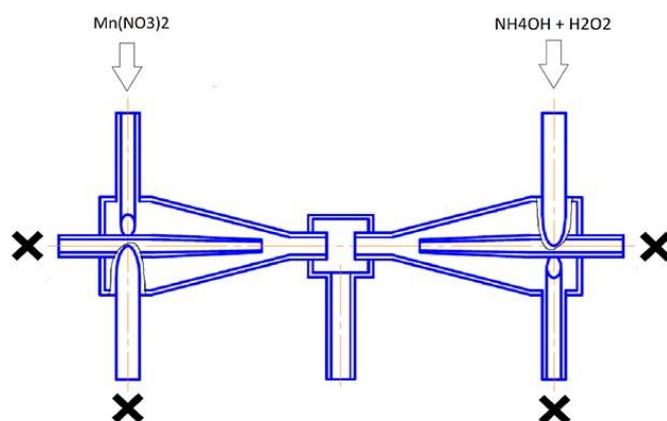


Рисунок 3 – Схема синтеза

Схема синтеза в микрореакторе представлена на рис. 3. Проведена серия синтезов, в которой исследовалась влияние скорости подачи реагентов на характеристики полученных частиц (1,5 л/мин, 2,2 л/мин, 3,0 л/мин). На рис. 4 показаны результаты РФА образцов. Кроме того, измерен адсорбционный объем частиц.

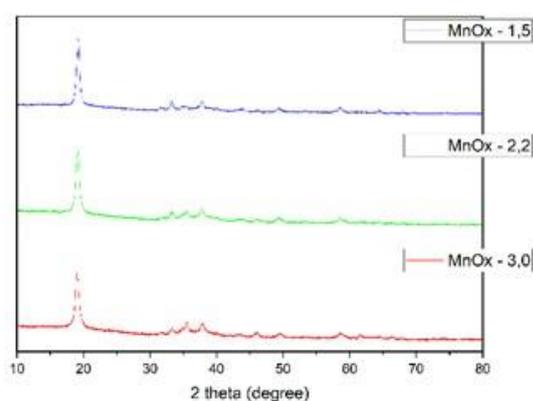


Рисунок 4 – РФА образцов, полученных при разных скоростях подачи

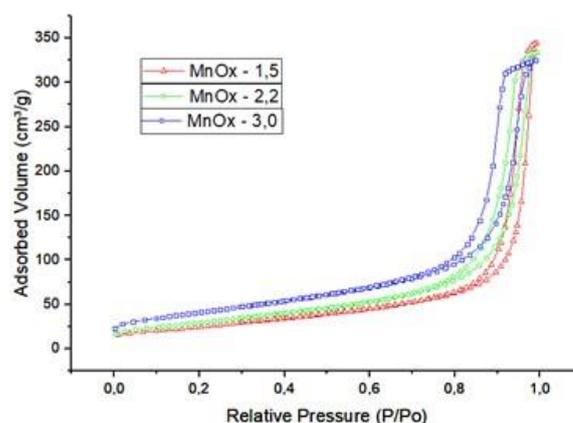


Рисунок 5 – Адсорбционный объем образцов, полученных при разных скоростях реагентов

Полученные результаты продемонстрировали уникальные возможности микрореакторного синтеза оксидных материалов.

1. Abiev R.S., Kudryashova Y.S., Zdravkov A.V., Fedorenko N.Y. Micromixing and Co-Precipitation in Continuous Microreactors with Swirled Flows and Microreactors with Impinging Swirled Flows // *Inorganics* 2023, 11, 49.

*Работа выполнена при участии к.х.н. В.И. Попкова.  
Работа частично выполнена в рамках госзадания ИХС РАН  
(проект №1021050501070-0-1.4.3 (0081-2022-0006)).*

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $K_2Ln_2Ti_3O_{10}$ ( $Ln = La, Nd$ )

Матвеева Д.Р., Силюков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
St101714@student.spbu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды являются кристаллическими соединениями, в структуре которых имеет место последовательное чередование двумерных блоков (т.н. слоев), обладающих структурой перовскита, со слоями, обладающими иным типом структуры.

Процессы ионного обмена и интеркаляции являются наиболее распространенными реакциями щелочных форм слоистых перовскитоподобных оксидов, и используются для создания широкого

спектра новых соединений. Замещение щелочных катионов в межслоевом пространстве на протоны, путем обработки кислотой, называется протонированием, а соответствующие полученные формы называются протонированными (Рисунок 1 а-б). Для подобных соединений характерно протекание термической дегидратации, в ходе которой происходит удаление части межслоевых атомов кислорода (Рис 1 б-в).

При нагревании соединений относящихся к фазам Раддлсдена-Поппера, например -  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  между 250 и 500 °С, происходит отщепление воды вдоль межслоевого пространства с образованием перовскита  $\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$  в котором две трети октаэдров дополнены  $\text{Ln}^{3+}$ , а одна треть имеет вакансии по кислороду [2].

Возможность заполнения образовавшихся пустот и вакансий заинтересовала нас как способ получения новых соединений, путем внедрения фторсодержащих анионных структур в межслоевое пространство, например при сплавлении с солями металлов (Рисунок 1 в-г). В частности, для этих целей подходят фториды щелочных металлов. В данной работе были выбраны фториды натрия и цезия. На Рисунке 1 представлена предполагаемая схема синтеза, описанного далее.

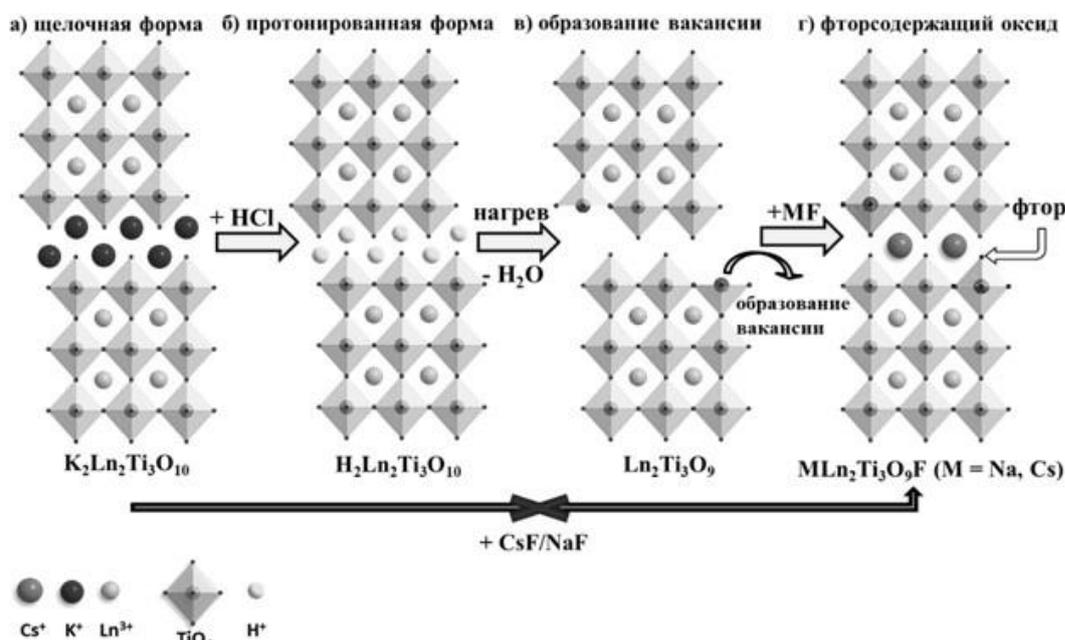


Рисунок 1 – Предполагаемая схема получения фторсодержащих титанатов

Синтез исходного соединения  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  и получение протонированной формы  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  было осуществлено по литературным методикам [3][4]. Далее проводилась серия экспериментов по спеканию протонированной формы с фторидами щелочных металлов (предварительно нагретыми до температур близких к температуре плавления, для обезвоживания, во избежания нарушения стехиометрии), при температурах 250 и 300 °С (эти температуры входят в интервал образования вакансии в ходе дегидратации  $\text{H}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ) в течение 1, 6, 8 и 15 дней. Для сравнения были проведены также эксперименты по спеканию исходных щелочных форм с соответствующими фторидами и отдельно протонированных форм в одних и тех же условиях. Контроль за результатами экспериментов проводился методом РФА. В результате, для образцов, полученных при спекании протонированных форм с фторидами 250 °С на РФА было отмечено смещение характерных пиков в малоугловой области в сторону малых углов, соответствующее замене протонов на превосходящие их по радиусу щелочные катионы, чего не наблюдалось в образцах сравнения.

Получение фторсодержащих образцов было также подтверждено методами SEM-EDX, пламенной фотометрии и  $^{19}\text{F}$  NMR. Данные количественного анализа показали, что полученные образцы содержат порядка 1.5 атомов цезия на формульную единицу и порядка 0.5 атомов фтора, а также (по данным термогравиметрии и ИК-спектроскопии) полученные образцы склонны к гидратации межслоевого пространства. Таким образом состав полученных образцов можно представить как  $\text{Cs}_{1.5}\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{9.5}\text{F}_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Несоответствие содержания цезия и фтора стехиометрическому возможно объясняется частичным замещением фтора в решетке на кислород воздуха в ходе синтеза.

В результате, в ходе работы был продемонстрирован способ получения новых фторсодержащих слоистых оксидов, который в дальнейшем может быть распространен на другие классы слоистых соединений.

1. Родионов И.А., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитоподобных оксидов в практически значимых химических реакциях // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 248–274.
2. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design // Chem. Mater. 2002. Т. 14, № 4. С. 1455–1471.
3. Kobayashi Y. Functional materials from layered oxides // Phys. Rev. E. 2008. № May.
4. Kawashima K. Protonated Oxide, Nitrided, and Reoxidized  $K_2La_2Ti_3O_{10}$  Crystals: Visible-Light-Induced Photocatalytic Water Oxidation // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. Т. 5, № 1. С. 232–240.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10110).*

*Работы проведены с использованием оборудования РЦ Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические методы».*

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $TiO_2-Fe_2O_3$**

Медзатый Н.А.<sup>1,2</sup>, Федорова А.В.<sup>1,2</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
st097835@student.spbu.ru

Керамические материалы на основе  $TiO_2$  обладают разнообразными физико-химическими свойствами, что стимулирует научный и практический интерес к этим объектам. Диоксид титана имеет несколько полиморфных модификаций, которые различаются не только симметрией кристаллических решеток, но и обладают различными физико-химическими свойствами. Исследуемая в данной работе система  $TiO_2-Fe_2O_3$  в настоящее время привлекает внимание исследователей как газочувствительный сенсор на пары этилового спирта [1], а также как фотокатализатор для разложения органических веществ [2].

Образцы системы  $TiO_2-Fe_2O_3$ , содержащие 25, 35 и 45 мол.%  $Fe_2O_3$ , получали стандартным твердофазным методом, согласно которому рассчитанные количества исходных веществ гомогенизировали в агатовой ступке в течение 1 часа с последующим прокаливанием в различных условиях (температура и время). Условия прокаливания шихты подбирались таким образом, чтобы фазовый состав образцов не изменялся при увеличении времени прокаливания, что контролировалось методом рентгенофазового анализа. Для исследуемой системы были выбраны следующие условия термической обработки при температуре 1073 К в течение 10 часов, при 373 К – 10 часов, при 1073 К – 10 часов, при 1373 К – 10 часов. Полученные образцы были идентифицированы методами рентгенофазового анализа, дифрактометрии высокого разрешения, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что для трех исследованных составов системы  $TiO_2-Fe_2O_3$  с содержанием оксида железа 25, 35 и 45 мол.%, наблюдается наличие нескольких кристаллических фаз (рис. 1). Методом полнопрофильного анализа Ритвельда определено количественное содержание кристаллических фаз в каждом образце (табл.1). Во всех трех образцах обнаружена фаза псевдобрукита  $Fe_2TiO_5$  и гематита  $Fe_2O_3$ . В образце, содержащем 25 мол.%  $Fe_2O_3$ , кроме этих фаз, также обнаружена фаза рутила  $TiO_2$ . Поверхность образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии, выполнено построение карт распределения элементов по поверхности образцов. Микрофотография поверхности представлена кристаллитами различной формы. Установлено, что элементы распределены по поверхности образцов равномерно, другие элементы не обнаружены.

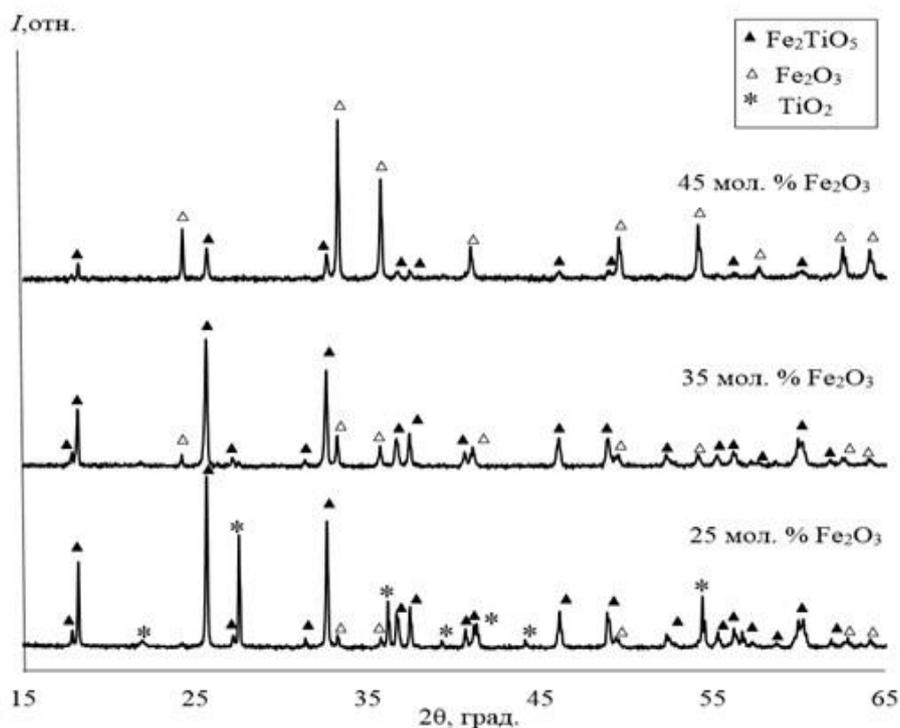


Рисунок 1 – Дифрактограммы образцов системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных при прокаливании при температуре 1373 К (10 часов)

Таблица 1. Фазовый состав образцов системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, содержащих 25, 35 и 45 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в образцах, мол. %	Кристаллическая фаза	Количественное содержание фазы, %
25	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	68.75
	TiO <sub>2</sub>	27.92
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.33
35	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	85.35
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.65
45	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.97
	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	24.03

Исследования проводились в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель».

1. Боборико Н.Е., Свиридов Д.В. Роль структурных факторов в формировании газочувствительных свойств нанокompозитов TiO<sub>2</sub> – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 14–20.

2. Ali, A.M.; Sayed, M.A.; Algarni, H.; Ganesh, V.; Aslam, M.; Ismail, A.A.; El-Bery, H.M. Synthesis, Characterization and Photoelectric Properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Incorporated TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Nanocomposites. Catalysts 2021, 11, 1062

*Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ согласно проекту №23-13-00254.*

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

$\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$

Меленцова А.А., Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.

Институт химии твердого тела, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

amelentsova@gmail.com

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется оптимизации методов синтеза и люминесцентных свойств германатов  $\text{NaREGeO}_4$  ( $\text{RE}$  = редкоземельный элемент), содопированных ионами  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ . Выбор данных соединений обусловлен наличием у них интенсивной люминесценции в УФ и видимой области, что позволяет говорить о возможности создания на их основе эффективных оптических материалов для бесконтактной термометрии [1]. Помимо этого в указанных фазах существует возможность формирования дефектов за счет изменения степени окисления иона висмута, что позволяет улучшить люминесцентные характеристики [2].

В ходе данной работы раствором методом, с использованием лимонной кислоты в качестве комплексообразователя, были получены две серии образцов  $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$  ( $x = 0.01-0.05$ ),  $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$  ( $x = 0.025-0.15$ ). Дальнейший отжиг производился в СВЧ печи, что позволило снизить время термообработки и конечную температуру синтеза. Согласно результатам РФА конечные продукты синтеза имели орторомбическую структуру (пр. гр.  $\text{Pnma}$ ,  $Z = 4$ ). Спектры диффузного отражения были измерены в диапазоне 200–2000 нм (рис.1а). Во всех спектрах присутствуют широкие линии в области 200–450 нм, связанные с переходами  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_1$  в ионах  $\text{Bi}^{3+}$ . Для образцов, содержащих  $\text{Eu}^{3+}$ , в диапазоне 380–450 нм присутствует полоса, обусловленная процессом переноса заряда от  $\text{O}^{2-}$  к  $\text{Eu}^{3+}$ , а также малоинтенсивные пики при 460 и 540 нм, связанные с переходами  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ .

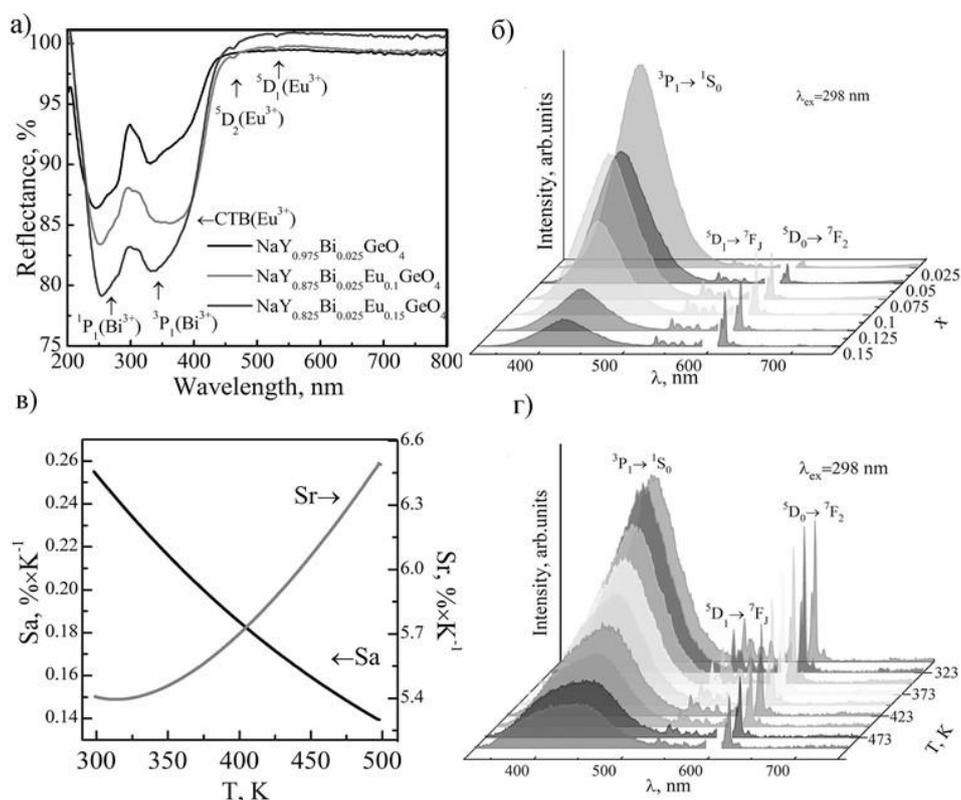


Рисунок 1 – а) Спектры диффузного отражения  $\text{NaY}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0.825}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.15}\text{GeO}_4$ , б) Спектры люминесценции  $\text{NaY}_{0.975-x}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$  ( $x = 0.025-0.15$ ), в) Температурные зависимости абсолютной и относительной чувствительностей, г) Температурная зависимость люминесценции  $\text{NaY}_{0.875}\text{Bi}_{0.025}\text{Eu}_{0.1}\text{GeO}_4$

Люминесцентные свойства образцов были изучены при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{ex}} = 298$  нм. В спектрах эмиссии образцов  $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$  присутствует широкая полоса в области

350–550 нм, обусловленная  ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$  переходом в  $Bi^{3+}$ . По результатам концентрационных исследований установлено, что наибольшей интенсивностью эмиссии обладает образец с содержанием  $Bi^{3+} - 2.5\%$ , при больших концентрациях активатора наблюдается концентрационное тушение. В дальнейшем данное содержание висмута было зафиксировано и синтезирована серия  $NaY_{0.975-x}Bi_{0.025}Eu_xGeO_4$ . Спектры фотolumинесценции для образцов с различным содержанием европия представлены на рис.1б. Для  $NaY_{0.875}Bi_{0.025}Eu_{0.1}GeO_4$  достигается оптимальное отношение между интенсивностями люминесцентных полос. Величина постоянной мультипольного взаимодействия ( $\theta$ ) составила 5.7, что указывает на диполь-дипольный тип взаимодействия между ионами.

Для оптимального состава были изучены температурные зависимости пиковой интенсивности (рис.1г) и величины  $FIR = I_{613nm}/I_{430nm}$ . Более интенсивное тушение люминесценции с ростом температуры наблюдается для полосы, связанной с переходами в ионах  $Bi^{3+}$ , в то время как интенсивность линий, вызванных переходами в ионах  $Eu^{3+}$ , изменяется не столь значительно. Максимальные значения абсолютной и относительной чувствительностей составили  $S_a = 0.26 \% \times K^{-1}$  (298 K),  $S_r = 6.5 \% \times K^{-1}$  (498 K), рис.1в. Значение относительной чувствительности является крайне высоким среди известных оксидных материалов, активированных ионами  $Bi^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  [1].

1. Junpeng Xue, Hyeon Mi Noh, Byung Chun Choi, Sung Heum Park, et.al., Dual-functional of non-contact thermometry and field emission displays via efficient  $Bi^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$  energy transfer in emitting-color tunable  $GdNbO_4$  phosphors // Chemical Engineering Journal. 2020. Т.382. №.122861.

2. Zhihao Zhou, Puxian Xiong, Huailu Liu, and Mingying Peng, Ultraviolet-A Persistent luminescence of a  $Bi^{3+}$ -activated  $LiScGeO_4$  material // Inorganic Chemistry. 2020. Т.59. №. 17. С.12920–12927.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №23–73–10090), <https://rscf.ru/project/23-73-10090/>*

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ $Fe_3O_4@ZnO$**

Мешина К.И., Желтова В.В., Ткаченко Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
kmeshina040301@gmail.com

Наночастицы магнетита ( $Fe_3O_4$ ) являются перспективным магнитным материалом для различных областей промышленности. Тем не менее, вопрос о прецизионном регулировании их магнитных характеристик остается до сих пор открытым. Одной из основных проблем при работе с  $Fe_3O_4$  является возможность его окисления по поверхности, что приводит к разрушению структуры и ухудшению магнитных характеристик. Развиваемым нами путем решения его проблемы является создание на поверхности ядра магнетита оболочки из  $ZnO$ , параметры которой оказывают влияние на стабильность ядра и характеристики композита.

Сферические ядра  $Fe_3O_4$  различного размера были синтезированы методом осаждения, который также использовался для первой стадии получения оболочки. Промежуточный продукт состава  $Fe_3O_4@ZnO$  далее выдерживали в гидротермальных условиях (варьируемые параметры: тип нагрева, температурные режимы нагрева, длительность выдерживания, рН реакционной смеси); конечный продукт был охарактеризован комплексом физико-химических методов. Установлено, что при использовании одностадийного нагрева обоих типов (микроволновое излучение и печь сопротивления) в независимости от рН и состава реакционной среды происходит разрушение структуры ядра, что приводит к формированию маггемита и гетита. В связи с этим был предложен и апробирован двухстадийный подход к гидротермальной обработке промежуточного продукта. На первой стадии проводится непродолжительная обработка при температурах менее  $100^\circ C$ , а далее

более продолжительная обработка при более высоких температурах. Условия проведения обеих стадий были оптимизированы и использованы для получения серии композитов с ядрами различных размеров.

Для ряда образцов была изучена зависимость намагниченности от напряженности магнитного поля и подтверждено, что условия гидротермальной обработки оказывают влияние на магнитные характеристики композитов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00220, <https://rscf.ru/project/23-23-00220/>). Исследования выполнены на базе научного парка СПбГУ, в том числе ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования», «Вычислительный центр», «Криогенный отдел», междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии».*

### **ЭКОЛОГИЧНОЕ УДАЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННО-ЗНАЧИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОГО ZnO**

Мешина К.И., Ткаченко Д.С., Кочнев Н.Д., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
kmeshina040301@gmail.com

Процесс фотокатализа – инновационный подход к очистке сточных вод от циклических органических соединений-загрязнителей, что является значимым аспектом экологии на сегодняшний день. Для этой цели часто применяют наночастицы ZnO, однако в большинстве работ для исследований фотокаталитической активности применяется не более двух модельных систем, не сравнивая поведение частиц для деградации различных красителей. Более того, не рассматриваются и вопросы взаимодействия поверхности фотокатализатора с красителями различной природы и влияние этого процесса на эффективность их фотокаталитической деградации.

В данной работе был проведен синтез 9 образцов ZnO методом химического осаждения с гидротермальной обработкой при изменении параметров реакционной среды, после чего образцы были комплексно охарактеризованы (методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ, БЭТ, РФЭС, СКР и с определением гидродинамического размера и дзета-потенциала) в том числе с применением квантово-химических расчетов для определения зонной структуры и количества кислородных вакансий в кристаллической решетке по оригинальной методике. На всех образцах был проведен фотокаталитический и адсорбционный эксперименты на модельном красителе метиленовом голубом для определения оптимального образца. Данный образец был использован для дальнейшего эксперимента с четырьмя красителями, три из которых являются промышленно-значимыми: метиленовым голубым, бриллиантовым зеленым, эозином К и конго красным. Кинетические характеристики и расчетные значения энергий взаимодействия поверхности наночастиц ZnO с красителями позволили сделать вывод, что метиленовый голубой, бриллиантовый зеленый и эозин К сорбируются на грани (1 0  $\bar{1}$  0), в то время как на грани (0 0 0 1) идет фотокатализ. Для конго красного наблюдается обратная закономерность.

Таким образом, чем выше вероятность формирования активированного комплекса на большей площади, тем быстрее происходит разложение красителя, то есть лимитирующей стадией при фотокатализе является именно формирование комплекса.

*Исследования выполнены на базе научного парка СПбГУ, в том числе ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Оптические и лазерные методы исследования», «Вычислительный центр», «Криогенный отдел», междисциплинарного ресурсного центра по направлению «Нанотехнологии».*

## РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНЫХ ГЕМОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНТМОРИЛЛОНИТОВ

Мирошкина А.А., Аликина Ю.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*  
mirow\_hed@mail.ru

Гемосорбция – инвазивный метод детоксикации, заключающийся в очистке крови от токсических веществ путём их адсорбции на поверхности сорбента. Данная процедура имеет обширный перечень показаний, таких как болезни печени, почек, аутоиммунные патологии и т.д. На сегодняшний день в качестве сорбентов чаще используют активированные угли или ионообменные смолы, способные захватывать и удерживать на себе ядовитые вещества. Однако используемые на данный момент материалы имеют ряд недостатков, например они разрушают клетки крови. Возникает проблема, решением которой является поиск и изучение других сорбентов, обладающих лучшими свойствами. Одними из таких могут стать монтмориллониты – слоистые силикаты алюминия и магния. К сожалению, использование природных минералов для решения некоторых задач медицины может быть ограничено в силу их неоднородности по фазовому составу, дисперсности и текстурным характеристикам, которые сильно варьируются в зависимости от месторождения. В связи с этим актуальной задачей является разработка и исследование свойств синтетических аналогов данных минералов.

В настоящей работе в лаборатории химии силикатных сорбентов ИХС РАН гидротермальным методом были синтезированы образцы монтмориллонита Al 0 (состав  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ) и Al 1.0 (состав  $Na_{1.0}Al_{1.0}Mg_{1.0}Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ ). В качестве образца сравнения выступает активированный уголь, используемый в медицинских целях. Сорбционная ёмкость образцов изучалась в отношении модельных растворов белков-маркеров среднемолекулярных, низкомолекулярных и высокомолекулярных токсинов: альбумина, окситоцина и иммуноглобулина. Исследование проводилось в статическом режиме в среде, имитирующей плазму крови в течение 20 часов. Для изучения морфологии частиц был использован метод сканирующей электронной микроскопии.

Результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) показывают, что все образцы имеют слоистую морфологию. На рис. 2 показаны изотермы адсорбции альбумина (А), окситоцина (В) и иммуноглобулина (С) образцами монтмориллонита и активированного угля. При этом наибольшее значение адсорбционной емкости по отношению к низкомолекулярному белку отмечается у Al 1.0, а к средне- и высокомолекулярному – у Al 0. Предположительно, причиной этому является различие в изоэлектрических точках белков и поверхностных свойствах монтмориллонитов разного химического состава.

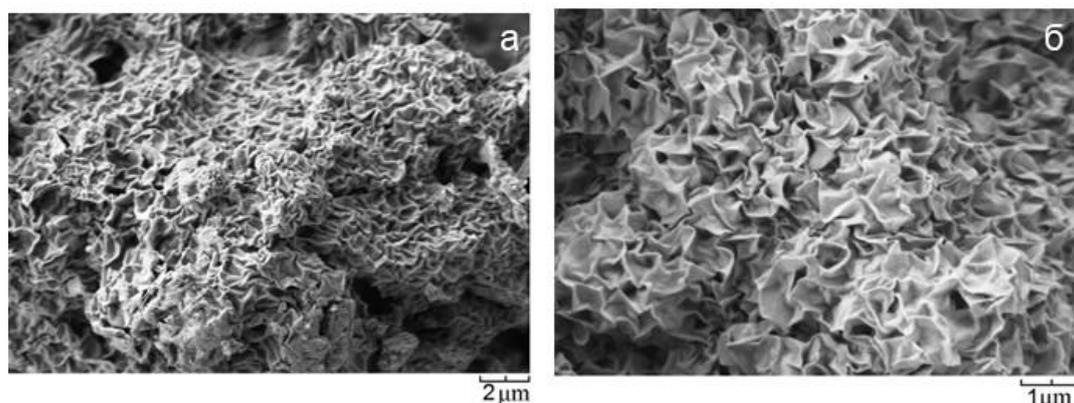


Рисунок 1 – СЭМ-изображение синтетических монтмориллонитов: а – Al 0, б – Al 1.0

Таким образом, синтетические монтмориллониты можно рассматривать как перспективные материалы для разработки на их основе сорбентов медицинского назначения.

Дальнейшей целью работы является изучение адсорбционной ёмкости образцов монтмориллонитов в динамических условиях, т.е. в условиях, приближенных к реальной гемосорбции. Для достижения данной цели необходимо выбрать оптимальные условия для грануляции алюмосиликатов (подбор способа грануляции, связующего и т.д.) и проведения адсорбции.

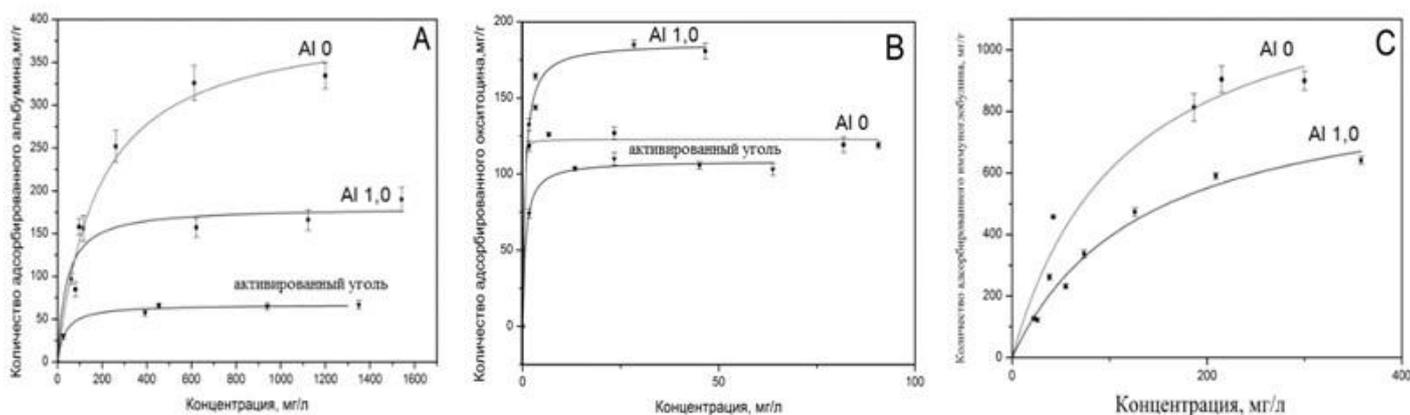


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции белков монтмориллонитами различных составов - А – альбумина, В – окситоцина, С – иммуноглобулина

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-00227, <https://rscf.ru/project/22-23-00227/>).

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОГО ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СОРБЕНТА НА ЕГО СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Мудрук Н.В., Маслова М.В.

Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия  
n.mudruk@ksc.ru

Одной из важнейших задач прикладной химии в настоящее время является разработка методов очистки стоков предприятий горнопромышленного комплекса и жидких радиоактивных отходов от токсичных металлов и радионуклидов. Сорбционные методы очистки все больше привлекают внимание исследователей ввиду простоты способа и возможности очистки от вредных примесей до требуемых норм ПДК.

В последние годы в области синтеза новых сорбционных материалов усилия исследователей сосредоточены преимущественно на получении гибридных (органонеорганических) материалов [1, 2]. Синтез таких сорбентов обычно представляет собой сложный и многостадийный процесс, что ограничивает их применение в промышленности. Для сорбционных материалов немаловажным является отсутствие риска вторичного загрязнения из-за десорбции поглощаемых элементов. В этом плане большой интерес представляют сорбенты на основе фосфатов, т.к. способны образовывать нерастворимые фосфаты, препятствующие десорбции. Широко известны фосфаты титана и фосфаты кальция и магния различного состава [3, 4]. На фосфатах титана сорбция протекает по ионообменному механизму, а при использовании фосфатов кальция и магния очистка растворов от катионов металлов происходит за счет конверсии вследствие разницы в растворимости фосфатов кальция и магния и фосфатов токсичных металлов [5].

В работе были синтезированы композиционные сорбенты на основе фосфатов титана, кальция и магния с различным мольным соотношением  $Ti:(Ca+Mg) = 1:1/2/4$  (ТСМР1, ТСМР2, ТСМР4 на рис.1) и фазовым составом:  $TiO(OH)H_2PO_4 \cdot H_2O$ ,  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $MgNH_4PO_4 \cdot 3H_2O$ . Наличие в составе композиционного сорбента фосфатов титана, кальция и магния, обладающих различным механизмом сорбции, обеспечивает его более высокую сорбционную способность по отношению к различным катионам. Разработанный метод синтеза позволяет получить сорбент заданного состава для очистки различных сточных вод [5].

В работе изучены сорбционные свойства полученных образцов по отношению к катионам  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . Перед проведением сорбции в статических условиях корректировали pH очищаемых растворов до величины 3. Результаты экспериментов показали, что все изученные композиционные сорбенты по сравнению с индивидуальными фосфатами

демонстрируют заметное повышение эффективности очистки растворов за счет синергизма компонентов новых материалов (рис. 1).

Результаты экспериментов показали, что состав сорбентов не влияет на степень удаления легкогидролизуемых катионов  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ . Удаление свинца происходит преимущественно путем осаждения фосфатов и гидроксидов металлов. Медь выпадает в осадок в виде гидроксида при высокой доле фосфатов Ca-Mg в композиционном сорбенте. Удаление цезия происходит исключительно по ионообменному механизму. Установлено, что для катионов  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  эффективность сорбции на синтезированных композиционных материалах возрастает с увеличением доли фосфата титана в образце. Композитный сорбент с мольным соотношением  $Ti:(Ca+Mg) = 1:1$  (ТСМР1) является оптимальным материалом для удаления тестируемых ионов из растворов.

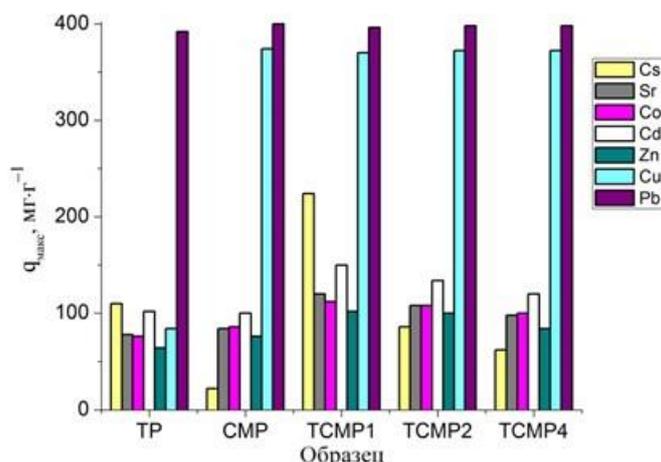


Рисунок 1 – Сорбционная емкость индивидуальных и композиционных фосфатов титана, кальция и магния по отношению к  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$

1. Mahmoud A.; Hoadley A.F.A. An Evaluation of a Hybrid Ion Exchange Electrodialysis Process in the Recovery of Heavy Metals from Simulated Dilute Industrial Wastewater // Water Res. 2012. V. 46. 3364–3376.

2. Samiey B.; Cheng C.-H.; Wu J. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review // Materials (Basel). 2014. V. 7. 673–726.

3. Dąbrowski A., Hubicki Z., Podkościelny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // Chemosphere. 2004. V. 56. 91–106.

4. Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N. V., Drozdova N. V., Saprunova N.A., Radkevich A. V., Kul'bitskaya L. V. Sorption of strontium ions from solutions onto calcium and magnesium phosphates // Radiochemistry. 2014. V. 56. 32–37.

5. Maslova M., Mudruk N., Ivanets A., Shashkova I., Kitikova N. The effect of pH on removal of toxic metal ions from aqueous solutions using composite sorbent based on Ti-Ca-Mg phosphates // J. Water Process Eng. 2021. V. 40. 101830.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №23-23-00187.*

## **ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩИХ ТЕЛЛУРИТНО-ЦИНКАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ НИКЕЛЕМ**

Носов З.К., Замятин О.А., Краснов М.В.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет*

*им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

*zaharnosov97@gmail.com*

Оптические фильтры используются для коррекции оптического пропускания. В зависимости от механизма работы существует два основных типа фильтров: интерференционные и абсорбционные фильтры. Последние отличаются относительной простотой изготовления и

возможностью избирательно отсеять определенную область волнового спектра. Привлекательным материалом для изготовления данных устройств служат системы, в составе которых присутствуют 3d-элементы. Среди них особо выделяется никель, благодаря наличию двух широких полос поглощения, он может существенно изменить оптические свойства стекла [1]. Однако, в литературе имеются ограниченные сведения об оптических фильтрах на основе ионов никеля. Наиболее интересной матрицей для этих целей может выступать система на основе диоксида теллура [2], в частности,  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{WO}_3$  обладает достаточно широкой областью стеклообразования, а также приемлемыми температурами синтеза стекла, что позволяет рассматривать ее в качестве основы для изготовления оптических фильтров, волоконных световодов и изделий для фотоники.

Для исследования данной системы была получена серия стекол с разным содержанием ионов никеля. Исходными прекурсорами для изготовления исследуемого материала являлись ортотеллуровая кислота, паравольфрамат аммония и нитрат цинка, основой для легирования послужил раствор нитрата никеля. Смешанные в заданном соотношении исходные вещества были расплавлены в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 15 минут и вылиты в подогретую до 280 °С графитовую форму для отжига стекла. Его проводили при температуре 350 °С в режиме выключенной печи. Полученные изделия представляли собой пластинки квадратной формы со сторонами 1.5 см и толщиной около 0.4 см.

Спектры пропускания стекол были зарегистрированы на образцах толщиной от 0.15 до 0.35 см после предварительной полировки и выведения плоскопараллельности их поверхности. Запись вели на спектрофотометре Shumadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 0.35 – 2.7 мкм с шагом сканирования 0.5 нм.

На спектрах было зафиксировано наличие полос поглощения с максимумами на длинах волн 580, 737, 803 и 1322 нм.

В дополнение к этому, на основе серии стекол с различным содержанием  $\text{Ni}^{2+}$  была выявлена спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения во всем диапазоне длин волн (рис. 1.).

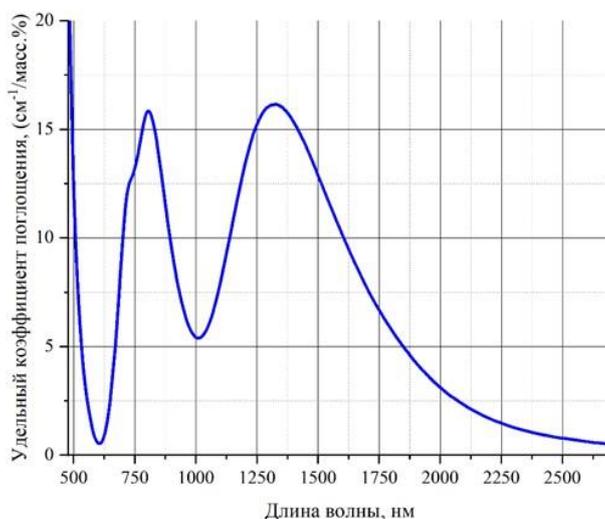


Рисунок 1 – Зависимость удельного коэффициента поглощения ионов никеля(II) в стекле состава  $(\text{TeO}_2)_{0.72}(\text{ZnO})_{0.18}(\text{WO}_3)_{0.10}$  от длины волны

Показано, что в максимуме полосы поглощения на длине волны ~ 803 нм он равен  $(6.87 \pm 0.25) \times 10^2$  дБ/(км ppm). А также были рассчитаны важнейшие оптические параметры, включая ширину запрещенной зоны и энергию Урбаха.

1. Abu-raia W.A., Aloraini D. A., El-Khateeb S. A., Saeed A. Ni ions doped oxyfluorophosphate glass as a triple ultraviolet–visible–near infrared broad bandpass optical filter // Scientific Reports. - 2022. - Vol. 12. - P. 16024.
2. Sayed E., Mansour S.F., Hassaan M.Y., Emara A.M. Synthesis optical properties of novel  $\text{TeO}_2$  based glasses // Optik. -2016. - Vol. 127. - pp. 8933-8939

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-73-10099).*

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  $ZrO_2-Al_2O_3$  ДЛЯ  
ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

Оболкина Т.О.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*  
obolkina11@gmail.com

Керамические материалы на основе системы  $ZrO_2-Al_2O_3$  обладают высокими механическими свойствами, химической стабильностью, коррозионной стойкостью и биоинертностью, что делает их перспективными для широкого спектра областей применения. В массовом производстве керамику на основе  $ZrO_2-Al_2O_3$  формуют по традиционным технологиям (прессованием, литьем с последующей термообработкой). Некоторые особые формы и сложные элементы трудно изготовить с использованием обычных процессов формования. Использование аддитивных технологий позволяет получать изделия любых геометрических форм и размеров. Одним из перспективных методов аддитивных технологий является цифровая светодиодная проекция (digital light processing, DLP). Главными преимуществами данной технологии являются высокие скорость и разрешение, а также простота процесса печати. Для улучшения разрешения 3D печати, используются цветные керамические порошки [1]. Однако работ, посвященных получению и исследованию материалов на основе  $ZrO_2-Al_2O_3$ , содержащих окрашивающие добавки, для трехмерной печати мало. С другой стороны, в напечатанных методом DLP изделиях после удаления фотополимерной смолы в процессе термической обработки образуется значительная пористость и малое количество контактов между частицами. Актуальной задачей является интенсификация спекания таких материалов и достижение заданных свойств при пониженных температурах обжига, решить которую возможно путем введения модифицирующих добавок в состав шихты.

Целью работы является разработка керамических материалов на основе  $ZrO_2-3,0$  мол.%  $Y_2O_3$ , содержащих 10,0 масс.%  $Al_2O_3$  (10ATZ) и изучение влияния добавок на основе оксидов марганца или кобальта на физико-механические, биологические свойства керамики и процессы формообразования изделий с заданной геометрией методом DLP.

Керамические ATZ порошки получали совместным осаждением  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в заданных количествах. Подробное описание технологии отражено в работе [2]. В готовые порошки вводили добавки на основе  $MnO$  или  $CoO$  в количестве 0,33, 1,0 и 3,0 мол.%. Из полученных порошков изготавливали керамику двумя методами: методом статического одноосного прессования при давлении 100 МПа и трехмерной печатью методом DLP. Для удаления фотополимерной смолы напечатанные изделия подвергали пиролизу в атмосфере азота. Далее изделия обжигали при 1450–1500 °С на воздухе с изотермической выдержкой 2 ч.

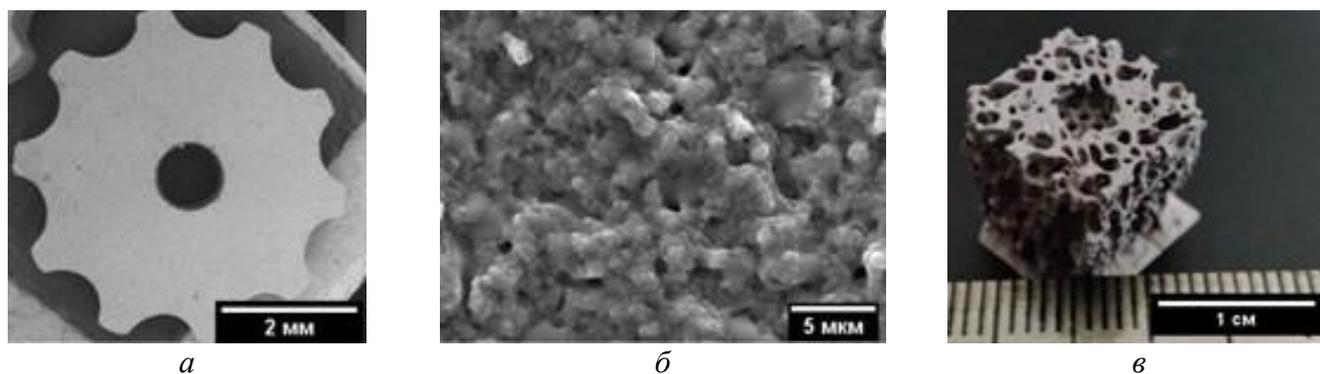


Рисунок 1 – Изображения изделий, полученных с помощью 3D печати, после обжига при 1500 °С:  
РЭМ-изображение керамического изделия при разных увеличениях (а, б);  
изделие-модель костной ткани (в)

Материалы 10ATZ после обжига при 1450 °С, содержащие 0,33 мол.%  $MnO$ , характеризовались формированием  $t-ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  и незначительного количества  $m-ZrO_2$  до 2,0 масс.%. Дальнейшее увеличение концентрации  $MnO$  привело к росту количества  $m-ZrO_2$ . Прочность при трехточечном изгибе состава 10ATZ, обожженного при 1450 °С, составила  $530\pm 27$  МПа. Прочность составов, содержащих  $MnO$ , после обжига при 1450 °С составила более

800 МПа за счет достижения открытой пористости менее 1,0% и стабилизации t-ZrO<sub>2</sub>. Для материала 10ATZ-0,33Co прочность и микротвердость составили 819±41 МПа и 10,9±0,1 ГПа, соответственно.

Полученные методом DLP изделия составов 10ATZ с MnO и CoO после обжига характеризовались более плотной микроструктурой, чем изделия без добавок, равномерной пористостью и также отсутствием трещин (рис. 1).

Микротвердость изделий составляла 11,7±0,6 ГПа, что близко к величинам, характерным для этой керамики, полученной по традиционной технологии при той же температуре обжига. Трещиностойкость напечатанной керамики составила 6,9±0,3 МПа·м<sup>1/2</sup>.

1. Li Y., Wang M., Wu H., He F., Chen Y., Wu S. Cure behavior of colorful ZrO<sub>2</sub> suspensions during Digital light processing (DLP) based stereolithography process //Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – Т. 39. – №. 15. – С. 4921-4927.

2. Оболкина Т. О., Гольдберг М. А., Смирнов С. В., Коновалов А. А., Антонова О. С., Ахмедова С. А., В. А. Кирсанова И. К. Свиридова Сергеева Н. С., Баринов С.М., Комлев В. С. Влияние CoO на фазообразование, механические свойства и поведение in vitro керамики в системе ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // Доклады Российской академии наук. – 2020. – Т. 493. – №. 1. – С. 99-104.

*Автор выражает благодарность к.т.н. Гольдберг М.А., к.т.н. Смирнову С.В., Антоновой О.С., к.т.н. Хайрутдиновой Д.Р., к.т.н. Егорову А.А., к.х.н. Проценко П.В., к.х.н. Коновалову А.А., Кочанову Г.П., к.т.н. Титову Д.Д., к.т.н. Кудрявцеву Е.А., д.б.н. Сергеевой Н.С., к.б.н. Свиридовой И.К., к.б.н. Кирсановой В.А., к.б.н. Ахмедовой С.А., д. ф.-м.н. Гафурову М.Р., Мурзаханову Ф.Ф., член-корр. РАН, д.т.н. Баринову С.М. и член-корр. РАН, д.т.н. Комлеву В.С. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АНТИБИОТИКОВ СИНТЕТИЧЕСКИМИ МОНТМОРИЛЛОНИТАМИ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

Парих К.А.<sup>1</sup>, Аликина Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
ksusha.parikh@gmail.com*

В настоящее время актуален поиск сорбентов для очистки сточных вод от антибиотиков. Связано это с тем, что они могут накапливаться в продукции животного происхождения и аквакультуре, так как стоки, содержащие антибактериальные препараты, от медицинских учреждений, животноводческих хозяйств попадают в водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения, пастбища и прочие сельскохозяйственные угодья. Это в свою очередь приводит к развитию резистентности микроорганизмов и падению эффективности антибиотиков, в связи с чем возникает необходимость использовать высокие дозы лекарственных медикаментов, либо альтернативные варианты, которые не всегда существуют. Таким образом, важным этапом в решении данной проблемы является усовершенствование методов очистки сточных вод от антибиотиков путем подбора наиболее эффективных сорбентов.

В качестве объектов исследования были выбраны синтетические слоистые силикаты со структурой монтмориллонита Na<sub>2x</sub>(Al<sub>2(1-x)</sub>Mg<sub>2x</sub>)Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O. Их синтез осуществлялся в гидротермальных условиях с использованием автоклавов с платиновыми тиглями. Исходными веществами служили высушенные гели соответствующих составов. В роли адсорбтива был взят ципрофлоксацин, относящийся к группе фторхинолонов, так как он является противомикробным препаратом широкого спектра действия и активно применяется в терапии. Исследование кинетики адсорбции ципрофлоксацина проводили в растворе с начальной концентрацией 0,25 г/л. Остаточную концентрацию определяли с использованием УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV) по величине оптической плотности на длине волны 275 нм.

Исследование адсорбционных свойств синтетического монтмориллонита состава

$\text{Na}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Mg}_{1.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  по отношению к ципрофлоксацину показали перспективность его применения. Степень поглощения антибиотика используемым сорбентом составляет около 85% за 30 минут сорбции, а за 1 час – 92%. Такая скорость адсорбции является преимуществом для использования в очистных сооружениях. Максимальная адсорбционная емкость достигается за 2 часа и составляет 294,7 мг/г.

Дальнейшие исследования различных составов монтмориллонита позволят подобрать оптимальный состав адсорбента для максимальной сорбции антибиотиков, которые смогут использоваться при очистке сточных вод.

## **МЕССБАУЭРОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ОРТОФЕРРИТОВ**

Пикуль А.Д.<sup>1</sup>, Кубрин С.П.<sup>1</sup>, Тер-Оганесян Н.В.<sup>1</sup>, Zhuang J.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета,  
Ростова-на-Дону, Россия*

<sup>2</sup>*Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China  
nasta.pikul.34@gmail.com*

В последние годы для сплавов и оксидов со структурой перовскита было показано, что использование большого числа катионов, как правило 4 или 5, позволяет получить стабильные однофазные соединения благодаря увеличению энтропии [1-3]. Полученные соединения зачастую обладают новыми или улучшенными свойствами, такими как ионная проводимость, сегнетоэлектрические, релаксорные и магнитные свойства. В связи с этим, были получены высокоэнтропийные оксиды редкоземельных ортоферритов ( $\text{REFeO}_3$ ) с пятью различными катионами в А-подрешетке ( $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$ ) $\text{FeO}_3$ .

Образцы ( $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$ ) $\text{FeO}_3$  были получены обычным твердофазным синтезом с различными температурами синтеза (от 1250°C до 1500°C). Исследование методом рентгеновской порошковой дифракции показало, что образцы однофазны и обладают орторомбической структурой  $Pbnm$ .

Мессбауэровское исследование образцов ( $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$ ) $\text{FeO}_3$  проведено с помощью спектрометра MS1104Em, в качестве источника  $\gamma$ -квантов использовался  $^{57}\text{Co}$  в матрице родия. Модельная расшифровка проведена в программе SpectrRelax.

На рис. 1 приведены мессбауэровские спектры образцов ( $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$ ) $\text{FeO}_3$ , полученные при различных температурах синтеза, измеренные при комнатной температуре. Как правило, мессбауэровские спектры  $\text{REFeO}_3$  представляют собой симметричные линии зеемановского расщепления и описываются одним секстетом. Однако, в случае исследуемых образцов, спектры обладают ассиметричной структурой. То есть, спектры состоят не из одного, а из двух и более секстетов. Модельная расшифровка показала, что спектры образцов ( $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$ ) $\text{FeO}_3$  состоят из двух секстетов. Значения изомерных сдвигов секстетов для спектров всех образцов составляет  $\delta=0.370\pm 0.002$  мм/с относительно металлического  $\alpha$ -Fe. Значения сверхтонких магнитных полей  $H$  секстетов находятся в интервалах  $503\pm 2$  кЭ и  $510\pm 2$  кЭ. При этом секстеты обладают различными по знаку и значениям квадрупольными смещениями  $\epsilon$ . Секстет с меньшим значением  $H$  обладает отрицательным значением  $\epsilon_1\approx -0.005\pm 0.002$  мм/с, а секстет с большим значением  $H$  –  $\epsilon_2\approx 0.006\pm 0.002$  мм/с. Значение и знак  $\epsilon$  определяются ориентацией вектора градиента электрического поля и  $H$ . Таким образом, можно предположить, что в исследуемой системе ( $\text{La}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.2}\text{Gd}_{0.2}$ ) $\text{FeO}_3$ , благодаря высокой энтропии в А-подрешетке, ионы  $\text{Fe}^{3+}$  формируют две магнитные подсистемы с различными ориентациями магнитных моментов. Изменение температур синтеза приводит к изменению площадей секстетов. При низких температурах синтеза площади секстетов примерно равны, повышение температуры синтеза приводит к росту площади секстета с положительным значением  $\epsilon$ .

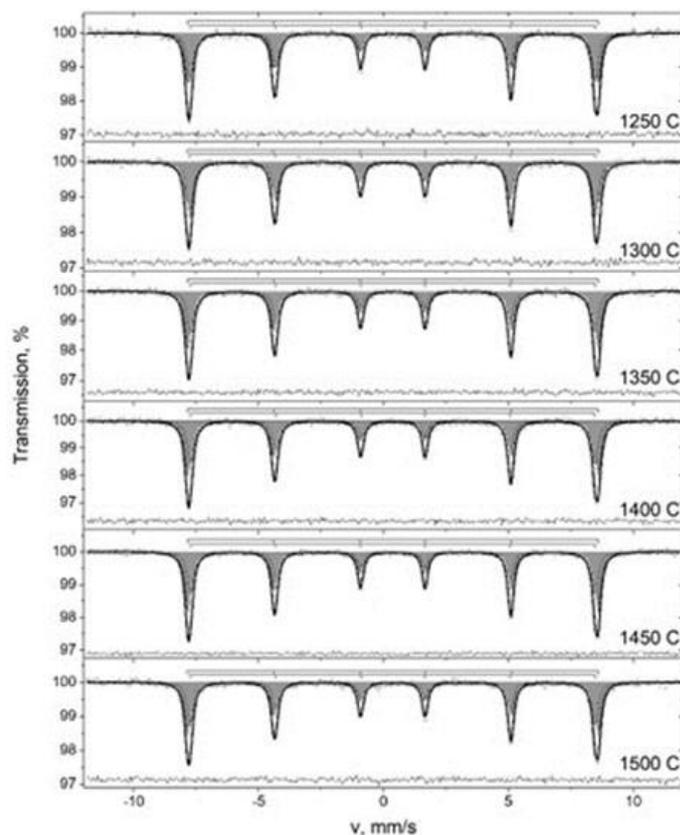


Рисунок 1 – Мессбауэровские спектры образцов  $(La_{0.2}Nd_{0.2}Sm_{0.2}Dy_{0.2}Gd_{0.2})FeO_3$  при комнатной температуре

1. Cantor B., et al., Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Materials Science and Engineering: A*, 375–377, 213 (2004);
2. Rost C.M., et al., Entropy-stabilized oxides // *Nature Communications*, 6, 8485 (2015)
3. Sarkar A., et al., Rare earth and transition metal based entropy stabilized perovskite type oxides // *Journal of the European Ceramic Society*, 38, 2318 (2018)

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ЭКОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Подзорова М.В.<sup>1,2</sup>, Тертышная Ю.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

mariapdz@mail.ru

В настоящее время биоразлагаемые полимеры, получаемые из возобновляемых ресурсов, вызывают значительный интерес в науке и промышленности из-за их благоприятного воздействия на окружающую среду. Использование биоразлагаемых полимеров обеспечивает решение не только экологической проблемы пластиковых отходов, но и способствует разработке новых функциональных материалов. Среди биоразлагаемых полимеров полилактидов (ПЛА) является многообещающим кандидатом для замены некоторых традиционных полимеров. Существует три подхода для улучшения свойств ПЛА, а именно сополимеризация, пластификация [1] и смешивание [2]. В некоторых исследованиях было отмечено, что добавка, например, наноглины позволяет получить материал с улучшенными механическими, реологическими, термическими и барьерными свойствами. Но именно смешивание ПЛА с полимерной или эластомерной матрицей позволит снизить хрупкость матрицы ПЛА, что в перспективе позволит применять такой материал в агропромышленном комплексе. В работе рассмотрены функциональные материалы на основе полилактида с добавкой натурального каучука (НК) для улучшения эксплуатационных свойств и увеличения скорости биодеструкции. Содержание НК составляло 0, 5, 10, 15 мас. %. Воздействие многих факторов, таких как УФ-излучение, почвенная микрофлора и водная среда негативно

отражается на механических характеристиках смесей, снижая их. Происходит изменение структуры и свойств функциональных материалов ПЛА/НК. Во многом прослеживается зависимость деструкции от содержания НК в композитах. Таким образом, применение материалов на основе полилактида актуально в различных отраслях промышленности, в том числе в сельском хозяйстве.

1. Tee Y.B., Talib R.A., Abdan K., Chin N.L., Basha R.K., Yunos K.F.M. Toughening Poly(Lactic Acid) and Aiding the Melt-compounding with Bio-sourced Plasticizers // Agriculture and Agriculture Science Procedia. 2014. V. 2. P. 289-295.

2. Tertyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Khramkova A.V., Ovchinnikov V.A., Krivandin A.V. Structural Rearrangements of Polylactide/Natural Rubber Composites during Hydro- and Biotic Degradation // Polymers. 2023. V. 15. P. 1930.

*Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур».*

### **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ**

Подсосонная А.Д.

*Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»,  
Минск, Беларусь  
pod.sosna@inbox.ru*

В последнее время актуальной является задача упрочнения пористой кальций-фосфатной керамики ввиду ее низкой механической прочности. В настоящем исследовании керамические массы влажностью 45,0 мас. % готовились путем интенсивного перемешивания гидроксиапатита (ГАП), полученного методом осаждения из водных растворов [1] и золя, синтезированного в системе  $\text{SiO}_2\text{--CaO--P}_2\text{O}_5$  [2] с помощью лабораторной лопастной мешалки в течение 15 мин. Составы керамических масс приведены в таблице. Опытные образцы формовались методом экструзии. Сформованные изделия подвергались сушке в сушильном шкафу SNOL 58/350 (Литва) и обжигу в электрической лабораторной печи SNOL 1,6,2,5.1/13,5-Y1 (Литва) при температурах 900, 1000, 1100 и 1200 °С. Скорость обжига составляла 180 °С/ч. Выдержка при максимальной температуре – 60 мин.

Физико-химические свойства определялись в соответствии с ГОСТ 30534, ГОСТ 2409, ГОСТ Р 57606 и др. (таблица 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства кальций-фосфатной керамики.

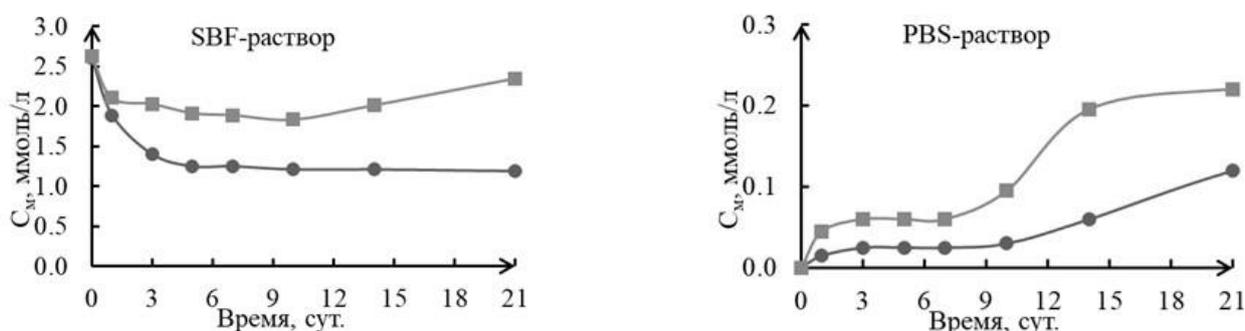
Шифр состава	Содержание компонентов, %		Значения физико-химических свойств синтезированной керамики			
	ГАП	золь	водопоглощение, %	открытая пористость, %	кажущаяся плотность, кг/м <sup>3</sup>	механическая прочность при сжатии, МПа
1	100	0	25,2–0,2	43,7–0,5	1732–3013	5,3–36,8
<b>2</b>	<b>90</b>	<b>10</b>	<b>33,1–6,1</b>	<b>49,1–14,3</b>	<b>1480–2339</b>	<b>10,2–44,9</b>
3	80	20	34,6–51,9	50,6–60,9	1171–1459	3,1–8,5
4	70	30	43,3–57,5	56,1–60,9	1057–1292	1,8–3,6
5	60	40	37,9–56,8	52,2–62,2	1092–1375	1,6–5,0
6	50	50	38,5–59,0	52,1–62,2	1052–1361	1,7–3,9
7	40	60	46,5–63,9	56,6–63,6	993–1215	1,2–2,6
8	30	70	49,8–64,9	57,2–63,2	972–1148	0,8–1,5
9	20	80	53,2–68,9	58,1–66,2	959–1090	0,9–1,3
10	10	90	65,8–75,8	64,9–68,0	895–986	0,2–0,4

Исходя из полученных данных оптимальным является состав 2. Установлено, что используемая добавка позволяет обеспечить относительно высокую механическую прочность при сжатии – 10,2 МПа (температура обжига – 900 °С), при этой же температуре открытая пористость материала составляет 49,1 %.

С помощью рентгенофазового анализа D8 ADVANCE Bruker (Германия) установлено, что в оптимальном составе кальций-фосфатной керамики при температуре обжига 900 °С идентифицируется гидроксипатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})$ .

Прогностическая оценка биоактивности проводилась путем погружения образцов оптимального состава во внеклеточную модельную среду (Simulate Body Fluid, SBF) ISO/FDIS 23317 и в физиологический раствор фосфатного буфера (PBS) (pH=7,4). Образцы взвешивались и помещались в пластиковые контейнеры, содержащие по 100 см<sup>3</sup> SBF- и PBS-раствора, и выдерживались 1–21 сут. при 37 °С в термостате TC-1/20.

Концентрация ионов кальция в SBF-растворе определялась комплексонометрическим методом с использованием мурексида, трилона Б и твердого NaOH. Результаты исследований показали, что ионы  $\text{Ca}^{2+}$  иммигрировали из SBF-раствора и осаждались на поверхности полученных материалов уже через 1 сут. (рисунок 1).



● – состав 1, ■ – состав 2

Рисунок 1 – Зависимость концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  от продолжительности выдержки керамических материалов, полученных при температуре обжига 900 °С в SBF и PBS-растворах

Высвобождение ионов кальция из материала исследовалось методами титрования и волновой рентгенофлуоресцентной спектроскопии (Axios PANalytical, Нидерланды). Как видно из рисунка, активное высвобождение катионов кальция из полученной кальций-фосфатной керамики в PBS-раствор также подтверждалось потерей массы на 0,52 %. Следовательно, синтезируемый материал оптимального состава обладает биорезорбируемыми и биоактивными свойствами.

1. Шиманская А.Н., Попов Р.Ю., Пантелеенко Ф.И., Подсосонная А.Д., Байгазин Д.А., Поспелов А.В. Разработка составов масс на основе фосфатов кальция для 3D-печати керамических изделий // Труды БГТУ. Серия 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. №2(247). С. 187–199.

2. Bellucci D., et.al. Sol-gel derived bioactive glasses with low tendency to crystallize: Synthesis, post-sintering bioactivity and possible application for the production of porous scaffolds // Materials Science and Engineering C. 2014. Vol. 43. P. 573–586.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь (проект №20230578).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКОВОЙ ШПИНЕЛИ $\text{ZnO}:\text{MnO}:\text{Mn}$

Портнова К.А., Шелеманов А.А., Евстропьев С.К.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

ksiu.san@gmail.com

Композиты на основе цинка обладают высокими адсорбционными и фотокаталитическими свойствами. Известно, что при увеличении удельной площади поверхности улучшаются

фотокаталитические и адсорбционные свойства материала. При использовании полимерно-солевого метода синтеза можно получать композиты с большой удельной поверхностью [1]. Эти композиты обладают пористой структурой и размерами кристаллов около 10 нанометров. Для увеличения фотокаталитических свойств используются различные добавки, например Mn. Добавки увеличивают удельную площадь поверхности и уменьшают вероятность рекомбинации электронно-дырочной пары.

В ходе работы были исследованы фотокаталитические и адсорбционные свойства нанокompозитов ZnO-MgO-1%Mn, синтезированных полимерно-солевым методом. Для расчета скорости фотокаталитической реакции были измерены скорости обесцвечивания водных растворов органического красителя Chicago Sky Blue с начальной концентрацией 44 мг/л в присутствии 0.01 г композита после воздействия УФ облучением от ртутной лампы высокого давления в течение 30 минут. Кювета с водным раствором красителя и композитом располагалась на разных расстояниях от лампы, что позволило построить зависимости скорости фотообесцвечивания водного раствора красителя от плотности мощности УФ облучения для оценки вклада адсорбции. Вывод формулы для расчета скорости фотообесцвечивания детально описан в [2].

В результате была получена зависимость скорости обесцвечивания от плотности мощности, график которой представлен на Рис.1.

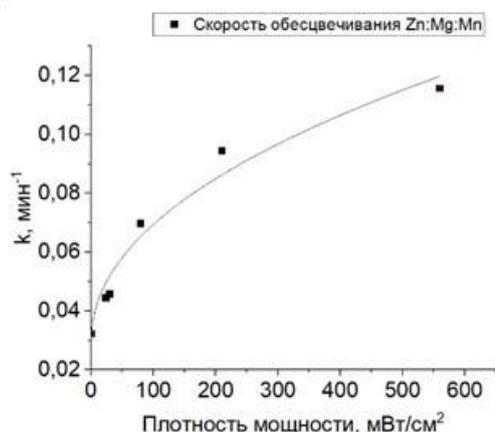


Рисунок 1 – Измеренная зависимость скорости обесцвечивания от плотности мощности

Таким образом, в ходе работы был исследован вклад адсорбции в скорость фотокаталитической реакции для композита ZnO-MgO-1%Mn. На графике значения скорости фотообесцвечивания значительно выше на больших значениях плотности мощности УФ излучения, чем на малых. Из этого можно сделать вывод, что при высоких плотностях мощности ультрафиолетового излучения вклад адсорбции в обесцвечивание красителя гораздо более значимый, чем при низких. При этом при низких плотностях мощности зависимость линейная, а при больших плотностях мощности зависимость перестает быть линейной из-за увеличения вероятности рекомбинации пары электрон-дырка.

1. Shelemanov A.A., и др. Materials Chemistry and Physics. 2022. Т. 276. С.125204.
2. Deng Y. Chemical Engineering Journal. 2018. Т. 337. С. 220–227

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-19-00559.*

## **АНАЛИЗ МЕТОДОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ АДГЕЗИИ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ ТРУБОПРОВОДА**

Прибыткова Д.А., Пряхин Е.И.

*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*

s215104@stud.spmi.ru

В настоящее время все коммуникации теплоснабжения в городской среде прокладываются подземным методом. Это продиктовано необходимостью эффективной организации городского пространства. Тем не менее, такой метод имеет определенные недостатки, связанные с агрессивным

воздействием среды на поверхность труб и необходимостью постоянного контроля и ремонта.

Вопрос повышения коррозионной стойкости трубопровода необходимо рассматривать комплексно и решать его не только за счет улучшения составов существующих покрытий и комплексов покрытий, но и обратить внимание на другие процессы изготовления трубы.

Не секрет, что одной из причин возникновения коррозии на металле, покрытом полимерным составом, является отслоение покрытия от поверхности трубы, которое вызвано недостаточной адгезией к материалу подложки. Повышение адгезии можно обеспечить качественной предварительной подготовкой трубы. В настоящее время, на предприятиях она осуществляется, в основном двумя способами: это дробеструйная и пескоструйная обработка. Аналогом этим технологиям является лазерная обработка. Чтобы выявить преимущества лазерной обработки перед дробеструйной и пескоструйной проводился сравнительный анализ каждого вида. Для этого были подготовлены образцы из Ст 3.

Образцы с дробеструйной и пескоструйной обработкой изготавливались на производящих трубопроводы предприятиях. Образцы с лазерной обработкой получены с помощью лазерной установки МиниМаркер2 в лаборатории университета.

Основными требованиями к предварительной подготовке элементов трубопровода относятся: однородность рельефа покрытия и шероховатость, качественная очистка поверхности от следов окисления и прочих загрязнений.

С помощью профилометра проведена оценка шероховатости образцов. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения шероховатости образцов.

№	Обработка образца	Ra (cp), мкм	Rz(cp), мкм	Класс шероховатости
1	Дробеструйная	9,8	42	4
2	Пескоструйная	5,51	31,98	4
3	Лазерная №1	3,19	16,30	5
4	Лазерная №2	4,58	23,68	5
5	Лазерная №3	3,67	18,49	5

Методом визуальной оценки и изучением шлифов на срезе опытных образцов после их обработки было установлено, что пескоструйная и лазерная обработки имеют более однородный рельеф. Помимо этого, лазерная обработка имеет одинаковые максимумы и минимумы отклонения рельефа на протяжении всего обработанного участка. Это связано с тем, что шероховатость на образцах с лазерной обработкой достигалась не хаотичным потоком частиц, а упорядоченным проходом луча. Так же, следует отметить важный фактор - наличие на обработанной поверхности поднутрений и острых пиков при дробеструйной обработке, которые не позволяют обеспечить сплошность и прочность соединения покрытия с поверхностью опытного образца и поэтому могут стать зонами развития коррозии, особенно в условиях городской среды, где, в качестве сильного негативного фактора выступают «блуждающие токи» от различных силовых сетей. Эта же причина не позволяет оптимизировать высоту рельефа под задачу выбора оптимальной шероховатости при использовании фосфатного промежуточного слоя, выступающего в роли адгезива для полимерных покрытий.

1. Alabtah F.G., et al. Towards the development of novel hybrid composite steel pipes: Electrochemical evaluation of fiber-reinforced polymer layered steel against corrosion // *Polymers* (Basel), 2021. Vol. 13, No. 21. Pp. 1-20. Doi: 10.3390/polym13213805

2. Nadirov K.S. et al. The study of the gossypol resin impact on adhesive properties of the intermediate layer of the pipeline three-layer rust protection coating // *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2017. Vol. 78. Pp. 195-199. Doi: 10.1016/j.ijadhadh.2017.07.001

3. Fedosov S., Roumyantseva V., and Konovalova V., Phosphate coatings as a way to protect steel reinforcement from corrosion, *MATEC Web of Conferences* 298. EDP Sciences, 2019. Doi: doi.org/10.1051/matecconf/201929800126

4. Amiaga, J.V., Ramos-Velazquez, A., Gorny S.G., Vologzhanina S.A., Michtchenko A. Groove formation on metal substrates by nanosecond laser removal of melted material // *Metals*, 2021. Vol. 2026, No. 11. Doi: 10.3390/met11122026

5. Кончус Д.А., Сивенков А.В., Пряхин Е.И. Особенности лазерной маркировки металлических изделий // *Информационно-технологический вестник*, 2020. Т. 23. № 1. С. 157-164. EDN: VFQORQ

## СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

Прочухан Д.К.<sup>1,2</sup>, Федорова А.В.<sup>1,2</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
dashaprochukhan@mail.ru

В настоящее время оксидная керамика, содержащая диоксиды титана и циркония, привлекает все большее внимание исследователей, в частности, для получения тонких пленок методом осаждения из газовой фазы [1]. Известно, что  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  образуют ряд полиморфных модификаций с различными физико-химическими свойствами. Неоднократно установлено, что кристаллическая структура и размер кристаллитов в образцах керамики на основе системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  в значительной степени зависят от условий синтеза и условий термической обработки шихты [2].

В данной работе традиционным твердофазным методом синтезированы два образца керамики на основе системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  с содержанием диоксида титана 50 и 90 мол. %, а также проведена их идентификация.

Согласно методике стандартного твердофазного синтеза, рассчитанные количества  $\text{TiO}_2$  (осч) и  $\text{ZrO}_2$  (осч) гомогенизировали в агатовой ступке в течение 1 часа. Полученную смесь спрессовывали в таблетки и прокаливали при атмосферном давлении при температуре 1723 К в течение 25 часов. Прокаливание образцов осуществлялось до достижения постоянного фазового состава, что контролировалось методом рентгенофазового анализа во время прокаливания.

Полученные образцы керамики на основе системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, а также получены карты распределения элементов по поверхности исследуемых образцов.

На дифрактограмме образца системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , содержащего 50 мол. %  $\text{TiO}_2$  (рис. 1а), идентифицированы дифракционные максимумы только одной кристаллической фазы, относящейся к структуре ромбического перовскита  $Pbcn \text{ZrTiO}_4$ .

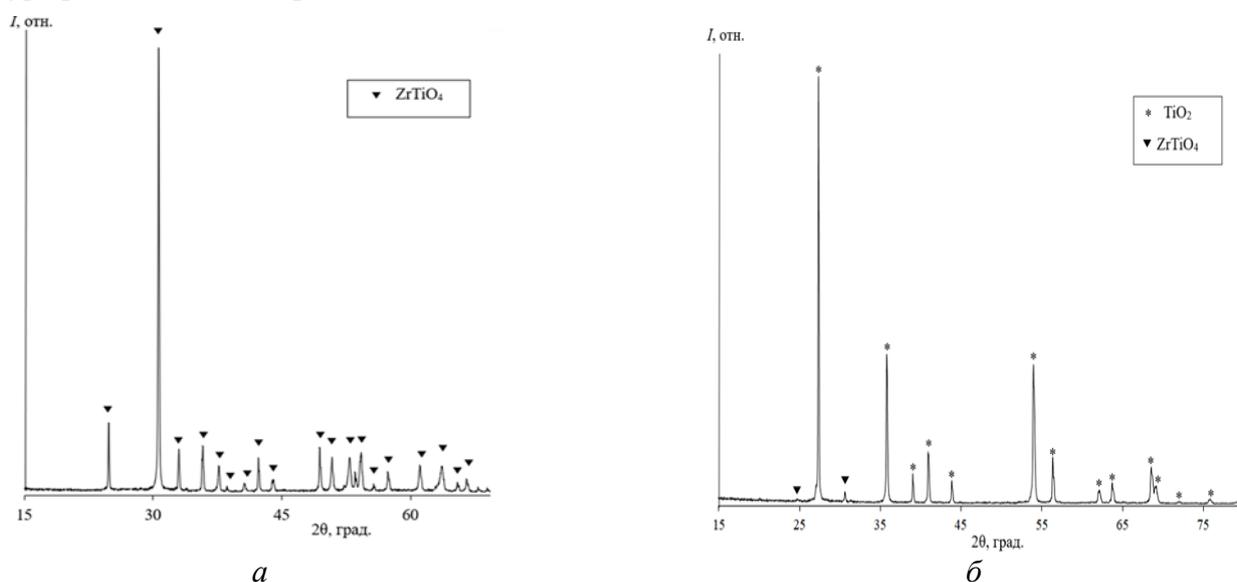


Рисунок 1 – Дифрактограмма образцов керамики на основе системы  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ , содержащих 50 мол. %  $\text{TiO}_2$  (а) и 90 мол. %  $\text{TiO}_2$  (б)

Увеличение содержания диоксида титана до 90 мол. % приводит к сохранению основной кристаллической фазы перовскита  $ZrTiO_4$ , а также к появлению фазы полиморфной модификации  $TiO_2$ - рутила (рис.1б).

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии определен качественный и количественный состав рассматриваемых образцов керамики. На спектрах синтезированных образцов керамики обнаружены характеристические линии титана и циркония, посторонних элементов не выявлено. Результаты количественного состава образцов керамики на основе системы  $TiO_2$ - $ZrO_2$  приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированных образцов системы  $TiO_2$ - $ZrO_2$ .

Соотношение $TiO_2:ZrO_2$ по синтезу, мол. %	Соотношение $TiO_2:ZrO_2$ по анализу, мол. %	
	$TiO_2$	$ZrO_2$
50:50	43±6	57±6
90:10	86 ±4	14±5

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована поверхность образцов. На поверхности были обнаружены кристаллиты различной геометрической формы. На картах распределения элементов по поверхности рассматриваемых образцов установлена равномерность распределения элементов.

Таким образом установлено, что твердофазный метод синтеза образцов керамики на основе системы  $TiO_2$ - $ZrO_2$  с прокаливанием при температуре 1723 К в течение 25 часов позволяет получить хорошо окристаллизованные образцы. Показано, что при увеличении количества диоксида титана в исследуемой системе в образцах помимо основной фазы ромбического перовскита кристаллизуется дополнительная фаза рутила.

1. Rani R., Shamim M.K., Maudez W., Wagner E., et al. «Structural and dielectric investigation of thermal treated  $TiO_2/ZrO_2$  composite thin films grown by chemical beam vapor deposition» // Thin Solid Films. 2023. Vol. 778. P. 139883.

2. Василевская А.К., Альмяшева О.В. «Особенности фазообразования в системе  $TiO_2$ - $ZrO_2$  в гидротермальных условиях» // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 4. С. 75-81.

*Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ согласно проекту №23-13-00254.*

### **СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Рашитова К.И., Герасимов С.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*

rashitovaki@gmail.com

Недостаточно очищенные промышленные сточные воды, содержащие ионы таких токсичных тяжёлых металлов, как Cu, Co, Ni, Fe и Cr, приводят к ухудшению экологического состояния естественных водоёмов и снижению качества питьевой воды. В настоящее время для удаления ионов этих металлов из сточных вод используются методы химического осаждения с последующей фильтрацией, мембранные технологии и ионный обмен. Однако указанные методы являются дорогостоящими, либо показывают низкую эффективность при низких концентрациях катионов. Поэтому перспективной альтернативой им становится использование недорогих и высокоэффективных сорбентов для выделения ионов.

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) — класс неорганических соединений с общей формулой  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]_x^+(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ , где  $M^{2+}$  и  $M^{3+}$  - двухвалентные и трехвалентные ионы металлов образующие бруситоподобные слои, а  $A^{n-}$  межслоевые анионы, компенсирующие заряд

положительно заряженных слоёв. СДГ имеют широкий спектр применений, который расширяется с каждым годом. Это связано с разнообразием их составов, доступной ценой, простотой синтеза и способностью легко перестраивать структуру. Одна из перспективных областей использования СДГ – в качестве сорбентов органических молекул и неорганических ионов. Преимуществом данных сорбентов является то, что процесс сорбции идёт не на их поверхности, а в межслоевом пространстве, что приводит к возможности использования частиц более крупных размеров, по сравнению с наночастицами. Это в свою очередь положительно влияет на лёгкость выделения сорбентов при реальном применении в промышленных масштабах.

Данная работа посвящена созданию новых сорбентов для  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Для этого было получено и охарактеризовано три образца слоистых двойных гидроксидов  $\text{MgAl}$ ,  $\text{CuMgAl}$  и  $\text{CrMgAl}$ . Синтез проводили методом соосаждения в щелочной среде, после чего осадок подвергали старению, а далее промывали и сушили. С помощью метода рентгенофазового анализа доказали, что все образцы представляют собой кристаллические фазы гидроталькита  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ . Показано, что введение допантов с большим по сравнению с замещаемым ионом радиусом приводит к увеличению расстояния между слоями. На ИК-спектрах зафиксированы пики, характерные для СДГ, содержащих в межслоевом пространстве  $\text{NO}_3^-$ . На основании данных сканирующей электронной микроскопии с EDX картами распределения элементов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было продемонстрировано равномерное распределение допанта в структуре образцов. Образцы представляют собой чешуйки, сгруппированные в крупные образования.

Были изучены сорбционные характеристики полученных и охарактеризованных образцов слоистых двойных гидроксидов  $\text{Mg}$  и  $\text{Al}$  против ионов тяжёлых металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Исследовано влияние таких параметров, как природа и концентрация сорбируемых ионов, pH и температура среды, а также длительность процесса. Выбраны оптимальные условия проведения сорбции.

*Автор работы выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ:  
«Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава  
вещества» и «Физические методы исследования поверхности».*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИСПАРЕНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

Репин Д.А.<sup>1,2</sup>, Шугуров С.М.<sup>1,2</sup>, Лопатин С.И.<sup>1,2</sup>, Балабанова Е.А.<sup>1</sup>, Тюрнина З.Г.<sup>1</sup>, Тюрнина Н.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st110665@student.spbu.ru

Керамические и стеклообразные материалы на основе системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  обладают целым рядом специфичных свойств: высокой механической прочностью, высокотемпературной стабильностью и химической инертностью. Использование данных материалов при повышенных температурах приводит к селективному испарению более летучих компонентов системы, необратимому изменению конкретных свойств и, как следствие, потерей материалом своих эксплуатационных характеристик [1].

К настоящему моменту исследования высокотемпературного поведения и термодинамических свойств данной системы немногочисленны в связи с экспериментальными сложностями, возникающими при высокотемпературных исследованиях. Поэтому проведённая работа представляется актуальной. Совокупность данных о механических свойствах, процессах парообразования и термодинамических свойствах может быть использована для оптимизации процессов синтеза и последующих создания и эксплуатации материалов на основе системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Синтез образцов системы осуществлялся керамическим методом. (Время обжига 12 часов, температура обжига 1250 °С). Определение термодинамических характеристик системы

$\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  было выполнено методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии, представляющим собой сочетание эффузионного метода Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы. В работе был использован масс-спектрометр МС-1301, предназначенный для проведения высокотемпературных термодинамических исследований. Образцы испаряли из сдвоенной однотемпературной вольфрамовой эффузионной камеры. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. В качестве стандартов активности были использованы индивидуальные оксиды бария и кремния, что позволило определить значения активностей  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$  при температуре  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  во всем концентрационном диапазоне составов.

В результате работы были определены величины активностей  $\text{BaO}$  и  $\text{SiO}_2$  при температуре  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  в широком концентрационном диапазоне составов. Активность  $\text{Al}_2\text{O}_3$  была рассчитана по уравнению Гиббса-Дюгема. На основании величин активностей компонентов были рассчитаны значения энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса смешения в зависимости от состава конденсированной фазы при температуре  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  [2,3].

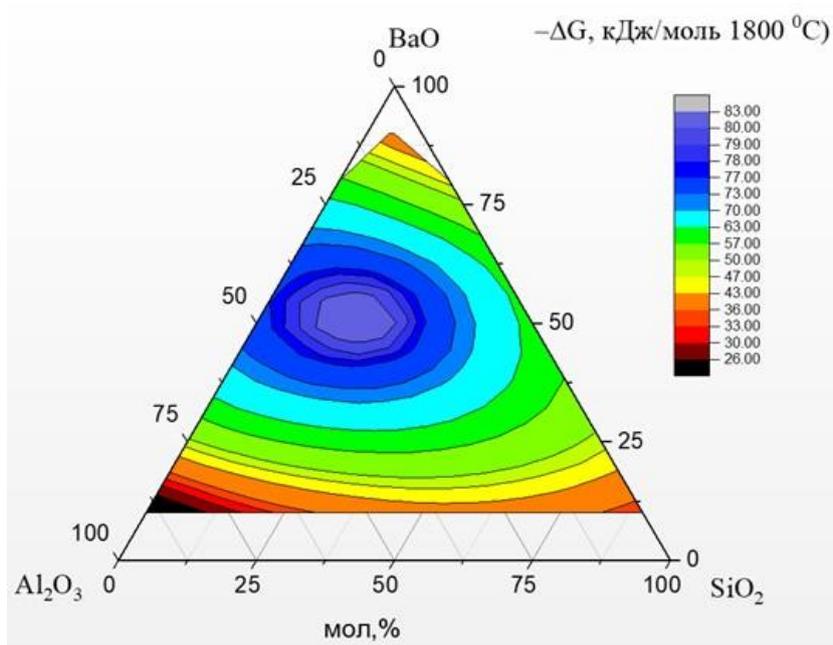


Рисунок 1 – Зависимость значений энергий Гиббса  $\Delta G$  смешения в расплавах системы  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  от состава расплава при температуре  $1800\text{ }^\circ\text{C}$

В результате исследования было установлено, что система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. В системе  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  наиболее термически устойчивой является область, отвечающая концентрации  $\text{BaO}$  порядка 50 мол. %.

1. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V. Structure of the  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system (review) // Glass and Ceramics. 2003. Vol. 60. N 1–2. P. 43–46.

2. Тюрнина З.Г., Столярова В.Л., Лопатин С.И., Плотников Е.Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы  $\text{BaO-SiO}_2$  // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 5. С. 729-741.

3. Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов. I. Система  $\text{BaO-SiO}_2$  // ЖОХ. 2006.Т. 76. Вып. 10. С. 1588-1596.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАРГАНЦЕМ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ  
МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМ RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Ca, Zn)**

Саратовский А.С.<sup>1,2,3</sup>, Булыга Д.В.<sup>2</sup>, Волюнкин В.М.<sup>4</sup>, Евстропьев С.К.<sup>2,3,4</sup>, Столярова В.Л.<sup>1,5</sup>,  
Князьян Н.Б.<sup>6</sup>, Манукян Г.Г.<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>АО НПО «ГОИ им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург, Россия

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>6</sup>Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван, Армения  
saratovskija@inbox.ru

Материалы систем RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Ca, Zn) перспективны в различных оптических приложениях [1,2]. В настоящей работе синтезированы модифицированные ионами Mn<sup>2+</sup> золь-гель материалы систем RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (R = Mg, Ca, Zn) и исследованы их структура, морфология и люминесцентные свойства.

В качестве исходных материалов для синтеза были использованы водные растворы нитратов алюминия, магния, кальция или цинка, оксихлорида циркония, сульфата марганца и поливинилпирролидона, которые смешивались в заданных соотношениях с пропанолом-2 и тетраэтоксиланом (ТЕОС). После образования гелей образцы подвергались сушке при 70 °С и последующей термообработке в воздушной атмосфере при температурах 900 °С или 1150 °С. Полученные в результате термообработки образцы представляли собой дисперсные и однородные порошки белого цвета.

Кристаллическая структура полученных ксерогелей была исследована методом рентгенофазового анализа при использовании дифрактометра Rigaku SmartLAB 3 (CuK<sub>α</sub>, 40 kV, 44 mA). На основании данных рентгенофазового анализа проводились расчеты среднего размера кристаллов по формуле Шеррера.

Морфология и химический состав материалов были изучены методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на микроскопе VEGA3 TESCAN, снабженного приставкой для осуществления энергодисперсионного анализа Advanced Aztec Energy (Oxford Instruments).

Измерение спектров фотолюминесценции материалов проводилось на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 50B.

Исследования показали, что термообработка гелей в течение 2 часов при температуре 900 °С приводит к формированию в материалах кристаллов ZrO<sub>2</sub>, RAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R=Mg, Ca, Zn) и твердых растворов со структурой β-кварца. При этом значительная часть материалов сохраняется в аморфном состоянии.

Повышение температуры термообработки до 1150 °С приводит к образованию кристобалита, анортита, циркона и росту кристаллов. При этом на дифрактограммах не наблюдаются пики каких-либо соединений марганца. Положения пиков кристаллов RAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R = Mg, Ca, Zn), сформированных в образцах при температуре 1150 °С, на полученных рентгенограммах заметно отличаются от стандартных значений (Табл.1).

Таблица 1. Положение на дифрактограммах наиболее интенсивных пиков кристаллов RAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (R = Mg, Ca, Zn), сформированных в образцах при температуре 1150 °С.

MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>			ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>			CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>		
(hkl)	2θ, град.		(hkl)	2θ, град.		(hkl)	2θ, град.	
	JCPDS 89-1627	Эксперимент		JCPDS 05-0669	Эксперимент		JCPDS 70-134	Эксперимент
(111)	19.30	19.07	(220)	31.36	31.10	(220)	30.09	30.17
(311)	36.96	36.79	(311)	36.81	36.67	(006)	35.63	35.66
(440)	65.70	65.39	(440)	65.19	64.98	(303)	37.31	37.38

Приведенные данные показывают, что введение  $Mn^{2+}$  в структуру кристаллов  $RAI_2O_4$  ( $R = Mg, Ca, Zn$ ) приводит к изменению положения пиков этих кристаллов на рентгенограммах. Ионные радиусы  $Mg^{2+}(VI)$ ,  $Ca^{2+}(VI)$ ,  $Zn^{2+}(VI)$  и  $Mn^{2+}(VI)$  составляют 0.72 Å, 1.00 Å, 0.74 Å и 0.83 Å, соответственно [1]. Соответственно, замещение меньших по размерам ионов  $Mg^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на более крупные ионы  $Mn^{2+}$  приводит к некоторому увеличению размеров элементарной ячейки этих кристаллов и сдвигу пиков кристаллов  $MgAl_2O_4$  и  $ZnAl_2O_4$  на дифрактограммах в сторону меньших значений  $2\theta$ .

При замещении более крупных ионов  $Ca^{2+}$  на ионы  $Mn^{2+}$  наблюдается сдвиг пиков кристаллов в сторону больших значений  $2\theta$ , что свидетельствует о некотором уменьшении объема элементарной ячейки кристалла  $Ca_2Al_2O_4$ .

В спектрах фотолюминесценции материалов в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах наблюдаются пики эмиссии в видимой части спектра ионов  $Mn^{2+}$  и собственных структурных дефектов.

1. Bortkevich A.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., *et al* Study of phase transformations in titanium-containing magnesium-aluminum silicate glasses and glass-ceramics for diffuse reflectors // J. Opt. Technol. 2002. V.69. №8. P.558-594.

2. Evstropiev S.K., Yurchenko D.A., Stolyarova V.L. *et al* Some features of the surface modification of  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  glass and glass ceramics by Ag diffusion // Ceram. Int. 2022. V.48. №17. P.24517-24522.

3. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Cryst., 1976, A32, P. 751-767.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и КН РА (проект № 20-53-05013).*

## **ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ С $CsPbBr_3$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА** **Седегова Т.Ю., Клинков В.А., Арчелков В.Б.**

*Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*  
TatianaSedegova@yandex.ru.

Люминесцентные материалы на протяжении уже нескольких лет привлекают к себе внимание ученых, они нашли применение в твердотельных лазерах, светоизлучающих диодах, плазменных дисплеях, солнечных элементах и т.п. [1]. Для производства данных устройств широко используются стеклообразные системы, содержащие люминесцентные добавки, которыми могут выступать ионы редкоземельных и переходных металлов и многие низкоразмерные полупроводниковые кристаллы.

В качестве описанной легирующей добавки вызывают интерес галогенидные перовскиты: данные структуры имеют высокую излучательную эффективность, высокую толерантность к дефектам и способность перестраивать область люминесценции за счет квантово-размерного эффекта [2].

Матрица для люминесцентных материалов должна обладать прозрачностью в диапазоне длин волн, необходимом для эксплуатации, в данном случае это видимый диапазон. Кроме того, выбранный материал для последующей нуклеации в нем перовскитов должен обладать не слишком высокой температурой стеклования и высокой химической устойчивостью. По данным критериям в качестве матрицы для нанокристаллов были выбраны боросиликатные стекла [3].

Целью представленной работы было изучение зависимости люминесцентных свойств перовскитов  $CsPbBr_3$  от параметров термической обработки образцов.

Образцы стеклообразной системы  $B_2O_3-SiO_2-ZnO-NaBr$ , описываемые в исследовании, получены классическим синтезом стекла в воздушной атмосфере при температуре 1200 °C. Компонентами для конструирования перовскитов были  $PbBr_2$ ,  $NaBr$ ,  $CsNO_3$ , кристаллическая фаза формировалась в результате термической обработки стекол при температуре, близкой к температуре стеклования.

В ходе работы были синтезированы образцы боросиликатных стекол с кристаллами  $CsPbBr_3$ , определены зависимости положения максимума полосы люминесценции от температуры и времени

отжига стекол. Было установлено, что при вариации режимов термообработки возможно смещение пика люминесценции в длинноволновую область.

1. Swapna K., Mahamuda S., Rao A.S. et al. Luminescence characterization of  $\text{Eu}^{3+}$  doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications // *Journal of Luminescence*. 2014. Vol. 156. P. 80-86.

2. Xu X., Wang S., Chen Y. et al. CsPbBr<sub>3</sub>-Based nanostructures for room-temperature sensing of volatile organic compounds // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2022. Vol. 14. № 34. P. 39524-39534.

3. Zhang B. et al. Enhancing stability and luminescence quantum yield of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots by embedded in borosilicate glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. T. 874. C. 159962.

## **УПРУГИЕ СВОЙСТВА АГЛОМЕРАТОВ НАНОЧАСТИЦ В КОМПОЗИТАХ С СИЛЬНО НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ МАТРИЦЕЙ**

Семенов А.А., Конюх Д.А., Бельтюков Я.М.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
aleksandr.semenov@mail.ioffe.ru

В промышленности все большую популярность приобретает изготовление изделий из полимерных материалов, таких как полистирол (PS) и полиметилметакрилат (PMMA), которые при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии и обладают пространственно-неоднородными микроскопическими упругими свойствами из-за их неупорядоченной структуры [1]. Это приводит к необходимости исследования неоднородных деформаций таких аморфных материалов при однородном напряжении.

Известно, что добавление наночастиц в полимерную матрицу даже в небольших концентрациях может приводить к значительным изменениям макроскопических упругих свойств получившегося композитного материала [2]. Это вызывает значительный интерес к исследованию зависимости упругих модулей композитных материалов от характеристик исходной полимерной матрицы и нановключений. Упругие свойства аморфных полимеров существенно неоднородны на масштабе нескольких нанометров, что приводит к неприменимости классических подходов изучающих однородные среды и необходимости учета влияния неоднородности среды на границах раздела аморфной матрицы и включений.

Известно, что особое влияние на макроскопические модули упругости композитов оказывает агломерация наночастиц [3]. Поэтому, для точного управления эффективными упругими характеристиками нанокомпозита, важно понимать роль влияния взаимного расположения нановключений в аморфной матрице.

Для описания композитных материалов с аморфной матрицей мы разработали теоретический метод основанный на теории случайных матриц, с помощью которого можно изучать пространственное распределение упругого контраста аморфной матрицы вблизи нановключений [4]. Данный подход позволил применить методы конечных элементов для численного расчета пространственного распределения локального упругого контраста и макроскопических упругих свойств изучаемых нанокомпозитов. Результаты показали, что вокруг нановключения образуется оболочка, в которой упругие модули существенно превосходят соответствующие объемные значения. При этом характерный размер этой оболочки сопоставим с масштабом неоднородности матрицы.

Мы показали, что разработанный метод также применим для случая сильно неупорядоченной матрицы, когда наночастицы в матрице расположены на расстоянии друг от друга, которое сопоставимо с масштабом неоднородности матрицы. В таком случае их эффективные оболочки с увеличенными локальными упругими свойствами пересекаются, а эффективный модуль упругости агломерата частиц  $K_{cluster}$  превосходит упругий модуль аморфной матрицы  $K_0$  на величину порядка  $(K_{cluster} - K_0) \sim (\xi/R)^2 \phi K_0$ , где  $\xi$  – масштаб неоднородности среды, а  $R$  и  $\phi$  – радиус и объемная доля наночастиц соответственно.

Данный результат был подтвержден с помощью численного расчета, который показал применимость данного результата для широкого диапазона соотношений масштаба неоднородности,

радиуса наночастиц и расстояния между частицами.

1. Yoshimoto K., Jain T. S., Workum K. V., Nealey P.F., Pablo J. J. de. Mechanical Heterogeneities in Model Polymer Glasses at Small Length Scales// Physical Review Letters. 2004. Т. 93. №175501.

2. Blivi A. S. et al. Experimental evidence of size effect in nano-reinforced polymers: Case of silica reinforced PMMA //Polymer Testing. 2016. Т. 56. С. 337-343.

3. Zare Y. Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2016. Т. 84. С. 158-164.

4. Conyuh D.A., Semenov A. A., Beltukov Y. M. Effective elastic moduli of composites with a strongly disordered host material //Physical Review E. 2023. Т. 108. №. 4. С. 045004.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-72-10083).*

## **СИНТЕЗ, КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА**

Сизова А.А., Совенко П.С., Цукер Э.В., Исаева Е.И.

*Российский государственный педагогический университет имени А. И. Герцена,*

*Санкт-Петербург, Россия*

*katiavolkova@yandex.ru*

Нанокompозиты на основе диоксида церия, модифицированного наночастицами серебра и золота, находят применение в медицине при изготовлении антибактериальных и противовоспалительных препаратов, в фотокатализе и катализе.

Целью работы является разработка методик модификации поверхности диоксида церия наночастицами золота и серебра, исследование антибактериальных свойств и каталитической активности полученных наноструктур  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  и  $\text{CeO}_2/\text{Ag}$  на примере реакций фотодеструкции метилоранжа и фенола, каталитического окисления сажи.

Модификацию диоксида церия наночастицами золота и серебра проводили фотолизом соединений золота(III) и серебра(I) в присутствии волокнистого диоксида церия и темплатным методом.

В качестве прекурсора для синтеза наночастиц золота использовали  $\text{HAuCl}_4$ , водно-этанольный раствор которого облучали монохроматическим светом ( $\lambda_{\text{возб.}}$  254 нм) в присутствии волокнистого диоксида церия, полученного темплатным методом [1]. Модификацию диоксида церия наночастицами серебра осуществляли фотолизом раствора  $\text{AgNO}_3$  в диметилформамиде в течение 3-5 минут. Также нанокompозиты  $\text{CeO}_2/\text{Ag}$  и  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  были получены темплатным методом при термоллизе нитратов церия(III) и серебра или  $\text{HAuCl}_4$ , при использовании целлюлозы в качестве темплата [2, 3].

Спектральные характеристики полученных  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  и  $\text{CeO}_2/\text{Ag}$  наноструктур, их состав, структура, морфология, а также удельная поверхность и распределение пор по размерам исследованы комплексом физико-химических методов: рентгенофазового анализа, рентгено-спектрального микроанализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, электронной спектроскопии. Изучена каталитическая активность диоксида церия до и после модификации наночастицами золота и серебра в реакциях фотодеструкции метилоранжа и фенола.

По данным СЭМ образующиеся при фотолизе нитрата серебра в ДМФА частицы серебра имеют средний размер 35-40 нм, осаждаются преимущественно на поверхность волокнистого диоксида церия. При термическом разложении нитратов серебра и церия(III) в присутствии целлюлозы происходит формирование полидисперсных наночастиц серебра с размером частиц в диапазоне 100-400 нм. Размер ОКР серебра в данном случае составляет 75 нм, что в 10-15 раз больше по сравнению с наночастицами серебра, полученными фотолизом.

Модификация  $\text{CeO}_2$  наночастицами золота фотолизом водно-этанольного раствора  $\text{HAuCl}_4$  приводит к формированию монодисперсных наночастиц золота сферической формы с размерами в 2 раза меньше (15-18 нм), чем при термическом синтезе (30-40).

Изотермы адсорбции порошков волокнистого  $\text{CeO}_2$  и нанокompозитов  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  и  $\text{CeO}_2/\text{Ag}$ , согласно классификации Брунауэра соответствуют IV типу и характерны для мезопористых материалов. Образцы  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  характеризуются удельной поверхностью от 20.8 до 48.6  $\text{m}^2/\text{г}$  и имеют средний диаметр пор в диапазоне 11–17 нм.

Выдерживание волокнистого оксида церия (IV) и нанокompозитов  $\text{CeO}_2/\text{Au}$  в колониях бактерий *E.coli* не приводит к лизису бактерий, а также не препятствует их размножению, в отличие от наноструктур  $\text{CeO}_2/\text{Ag}$ , присутствие которых подтверждает разрушение колонии бактерий *E.coli*.

Модификация  $\text{CeO}_2$  наночастицами переходных металлов приводит к увеличению фотокаталитической активности образцов при облучении УФ- и видимым светом по сравнению с немодифицированным  $\text{CeO}_2$ .

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа изучена каталитическая активность частиц  $\text{CeO}_2$  и  $\text{CeO}_2/\text{Ag}$  в реакциях окисления сажи. Показано, что наибольшей каталитической активностью в реакциях окисления сажи обладает образец  $\text{CeO}_2$ , модифицированный наночастицами серебра ( $n(\text{CeO}_2):n(\text{Ag})=10:1$ ). Присутствие данного катализатора сдвигает процесс окисления в область более низких температур от 584 °C до 530 °C.

1. Волков А.А., Бойцова Т.Б., Стожаров В.М., Исаева Е.И. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 2. С. 308.

2. Исаева Е. И., Гурьев Н. В., Бойцова Т. Б., Пронин В. П., Старицын М. В., Федосеев М. Л. // ЖОХ. 2022. Т. 92. Вып. 10. С. 1603-1614.

3. Исаева Е. И., Сизова А.А., Бойцова Т. Б., Старицын М. В., Федосеев М. Л. // ЖОХ. 2023. Т. 93. Вып. 11. С. 1753-1762.

## **СФЕРИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ОЛОВА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ СМЕСИ КРАСИТЕЛЕЙ РАЗНЫХ КЛАССОВ**

Скрипкин Е.В., Подурец А.А., Колоколов Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,

Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

skripkin.053@gmail.com

Очистка воды в настоящее время представляет собой одно из важнейших направлений современной прикладной науки из-за активного развития промышленности. В ходе реализации технологического процесса в сточные воды попадают опасные органические соединения, такие как красители, ухудшающие экологическое состояние водных ресурсов за счет того, что многие из них токсичны и являются мутагенами. Помимо этого, без должной очистки красители, благодаря своей стабильности, могут оставаться в окружающей среде длительный период времени и сохранять нежелательный окрас стоков.

Решение задачи дешевизны, нетоксичности применяемых материалов и простоты конструкции энергоэффективных систем для очистки сточных вод возможно при включении в схемы удаления синтетических красителей процессов фотокатализа с применением полупроводниковых материалов. Фотокатализ представляет собой ускоренную деградацию сложных циклических органических, обусловленную присутствием в водной среде активных форм кислорода, формирующихся под воздействием света на поверхности наночастицы широкозонных полупроводников.

Несмотря на то, что процесс фотокатализа является достаточно изученным, для его успешного применения в технологической практике и для достижения наилучшей эффективности необходимо понимать, какие факторы и особенности материалов влияют на этот процесс. Однако решению этого вопроса в литературе посвящено недостаточно работ. Большой набор параметров, оказывающих влияние на свойства материала, – основная особенность полупроводниковых частиц. Для установления определяющих фотокаталитические характеристики фактора целесообразно начинать работу с изучения наночастиц схожей морфологии (одинакового размера и формы).

Одним из перспективных фотокатализаторов, проявляющий выраженную активность под УФ-излучением, является  $\text{SnO}_2$  (полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3,6 эВ), наночастицы которого могут быть получены методом осаждения. Настоящая работа посвящена

разработке подходов к регулированию структурных параметров наночастиц и изучению их взаимосвязи с фотокаталитической активностью, в том числе против красителей разных классов.

Для регулирования структурных параметров (для реальных кристаллов многие свойства существенно зависят от количества дефектов в структуре, в частности от их общего количества и точечных дефектов – кислородных вакансий) образцов синтез проводился при трех разных температурах и с использованием двух процедур добавления реагентов, исходя из предположения о влиянии этих факторов на количество дефектов и кислородных вакансий. Согласно данным РФА, все полученные образцы представляли собой SnO<sub>2</sub>. Данные ПЭМ высокого разрешения, SAED и значения удельной поверхности показали, что наночастицы являются поликристаллическими, обладают сферической формой, их размер не превышает 5 нм. Определение количества структурных дефектов и кислородных вакансий проводилось с использованием разработанного нами оригинального подхода к обработке данных КР-спектроскопии и РФЭС, соответственно. Значение запрещенной зоны определяли из спектров поглощения; были зарегистрированы ИК спектры наночастиц, определены значения дзета-потенциала и гидродинамических размеров.

Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к уменьшению параметров ячейки образцов. Помимо этого, для обеих процедур синтеза зафиксировано ожидаемое уменьшение количества кислородных вакансий и дефектов с ростом температуры, что позволило получить шесть образцов с различным соотношением этих параметров.

Проведено тестирование фотокаталитической активности образцов путем разложения модельного синтетического красителя – красителя метиленового голубого (МВ), определены проценты деградации, темной адсорбции, квантово-химическими методами изучено взаимодействие красителя с поверхностью наночастиц, исследован состав поверхности фотокатализатора до и после темной адсорбции. Проведенное комплексное исследование позволило заключить, что основным фактором, определяющим фотокаталитические характеристики образцов, является соотношение вакансий и дефектов.

Для образца с оптимальными характеристиками изучена деградация под УФ-излучением с выдержкой 7 минут используемых в промышленности органических красителей, как метиленовый голубой (96%), метиленовый фиолетовый (86%), хромовый темно-синий (27%) и родамин В (98%). Обнаруженное различие в коэффициентах деградации обусловлено различным характером взаимодействия краситель–поверхность наночастицы.

Таким образом, в работе предложен подход к созданию фотокатализатора, основанный на вычислительных и химических методах, для эффективной и экологической очистки сточных вод от различных синтетических ароматических красителей.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00408).*

*Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Оптические и Лазерные методы исследования», «Нанотехнологии», «Методы анализа состава и вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности»  
Научного парка СПбГУ.*

## **ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ**

### **«K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – КЛИНОПТИЛОЛИТ»**

Солобоева Т.П.<sup>1</sup>, Дабижа О.Н.<sup>2</sup>, Калинина М.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутск, Россия*

<sup>2</sup>*НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова,  
Санкт-Петербург, Россия  
laperdina.lapi@yandex.ru*

Цеолиты считаются уникальными объектами для научных исследований. Среди природных цеолитов выделяется клиноптилолит [1]. Наноразмеры полостей, возможность направленной модификации, наличие активных центров и дефектов структуры делают этот минерал чрезвычайно перспективным для практического применения. Известно, что электропроводность природных цеолитов обусловлена высокой миграцией внекаркасных катионов и молекул воды по каркасу

минерала [2]. Введение модифицирующих добавок механохимическим методом может существенно повысить электропроводность. Это связано с увеличением концентрации носителей свободного заряда, уменьшением энергии активации, а также количественным накоплением дефектов структуры, перераспределением зарядов, атомарным перемешиванием и химическими реакциями.

Цель работы – исследование физических и электрофизических характеристик композиционных материалов « $K_2HPO_4$  – клиноптилолит».

В качестве исходных материалов использовали клиноптилолит-стильбитовую (I) и клиноптилолитовую (II) породы (Холинское и Шивыртуйское месторождения, Забайкальский край, Россия) и  $K_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (ч., ГОСТ 4223-75). Механокомпозиты состава « $K_2HPO_4$  – клиноптилолит» получали из воздушно-сухой смеси цеолитсодержащих пород тонкодисперсной фракции ( $r \leq 0,5$  мм) и соли в соотношении 1:1 и 1:3 мас. ч. в истирателе вибрационном чашевом ИВЧ-3 (загрузка минерального порошка в стальной размольный стакан составляла 50 г, частота колебаний 23.4 Гц, установленная мощность 0.6 кВт). Время механической активации составляло 3, 5, 7 минут, что соответствует дозам механической энергии 0.72; 1.20; 1.68 кДж/г.

Композиционные материалы прессовали в таблетки диаметром 16 мм и толщиной 3-4 мм на прессе ИП-1А-1000. На торцы таблеток наносили серебряную пасту на основе канифольно-скипидарной связки. Электропроводность измеряли в интервале температур от 380 до 560 °С на установке «Комплекс программно-аппаратный для исследования электрических свойств нанокристаллической керамики» по методике описанной в работе [3].

Пористость слоя порошков определяли экспериментально-расчетным методом [4], используя значения истинной и насыпной плотностей, найденные пикнометрическим и гравиметрическим методами, соответственно. Гигроскопическую влажность определяли весовым методом.

Полученные результаты физических и электрофизических характеристик исследуемых образцов – гигроскопической влажности (W), истинной плотности ( $\rho_n$ ), насыпной плотности ( $\rho_{н}$ ), пористости ( $\epsilon$ ), электропроводности ( $\sigma$ ), коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) линейной зависимости  $\ln \sigma = f(1/T)$  в диапазоне температур от 380 до 560 °С, энергии активации проводимости ( $E_a$ ) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физические характеристики порошковых и электропроводность таблетированных цеолитных образцов.

Образцы			W, %	$\rho_n$ , г/см <sup>3</sup>	$\rho_{н}$ , г/см <sup>3</sup>	$\epsilon_{сл}$ , %	$\sigma \cdot 10^2$ , См·м <sup>-1</sup>		$R^2$	$E_a$ , эВ
Породы	$\omega$ $K_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	t, мин					380 °С	560 °С		
I	25	3	5.6	2.04	1.12	56	0.12	3.37	0.9037	0.35
I	25	5	5.2	2.13	0.94	50	0.17	2.02	0.9045	0.33
I	50	7	6.8	2.45	0.75	46	0.33	7.06	0.8959	0.34
II	25	3	5.8	2.07	1.19	59	0.09	1.30	0.9253	0.44

Анализ данных таблицы 1 показал, что увеличение времени механоактивации от 3 до 7 минут приводит к повышению электропроводности таблетированных образцов в 2 - 3 раза. Физические характеристики – пористость, насыпная и истинная плотность, исследуемых порошковых образцов, очевидно, зависят от содержания в них клиноптилолита и дозы подведенной механической энергии. Фазовый состав влияет на электропроводность, так как более высокие значения электропроводности имеют образцы на основе клиноптилолит-стильбитовой, чем клиноптилолитовой породы. Самые высокие значения проводимости ( $\sigma_{560^{\circ}C} = 7.06 \cdot 10^{-2}$  См/м) регистрируется для механокомпозита на основе клиноптилолит-стильбитовой породы, содержащего 50 мас. % 12-водного гидрофосфата калия, полученного с поглощением дозы механической энергии 1.68 кДж/г.

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер. с англ. под ред. А.Л. Клячко [и др.]. – Москва: Мир, 1976. – 390 с.

2. Ланкин С.В., Юрков В.В. Электропроводность клиноптилолита и его ионообменных форм // Перспективные материалы. 2006. № 5. С. 59-62.

3. Арсентьев М.Ю., Тиханов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А. Синтез и

физико-химические свойства электродных и электролитных нанокомпозитов для суперконденсаторов // Физика и химия стекла. 2012. № 5. С. 653 – 664.

4. Dabizha O.N., Soloboeva T.P., Khamova T.V., Shilova O.A. Mechanoactivation of Clinoptilolites with Sodium and Ammonium Hydrophosphates to Improve Their Electrophysical Properties // Glass Physics and Chemistry. 2023. V. 49. No. 3. P. 293 – 305.

### **КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА С УЛУЧШИМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ И БИОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Соломаха О.А.<sup>1</sup>, Степанова М.А.<sup>1</sup>, Гофман И.В.<sup>1</sup>, Рабчинский М.К.<sup>2</sup>, Коржикова-Влах Е.Г.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,*

*Санкт-Петербург, Россия*

solomanya@bk.ru

Композиционные полимерные материалы на основе биodeградируемых полиэфиров, одним из которых является поли-ε-капролактон (ПКЛ), и модифицированных частиц окисленного и аминированного графена (ОГ и АГ) расширяет возможности применения данных материалов для биомедицинского применения. ПКЛ широко применяется в медицинских целях, однако обладает определенными недостатками, которые препятствуют его использованию в качестве материала для остеопластики. Введение в массу полиэфира ОГ или АГ, модифицированных олигомерами глутаминовой кислоты (ОГлу), способны улучшить механические свойства, обеспечить адгезию и пролиферацию клеток и способствовать процессу направленной биоминерализации. Модификация частиц наполнителя была подтверждена методами ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР), термогравиметрического анализа, динамического и электрофоретического рассеяния света. На основе ПКЛ были изготовлены композиционные пленки содержащих 1 масс% ОГ, АГ, ОГ-ОГлу, АГ-ОГлу. Материалы с добавлением не модифицированных частиц использовались в качестве пленок сравнения. Морфология поверхности полученных материалов методом оптической микроскопии показала, что ОГ-ОГлу и АГ-ОГлу лучше распределяются в массе ПКЛ, в отличие от ОГ и АГ. Механические испытания на разрыв полученных материалов продемонстрировали, что добавление в матрицу не модифицированных частиц приводит к снижению модуля упругости на 6% для ОГ и на 15% для АГ. Для модифицированных частиц наблюдается повышение данного параметра на 22% для ОГ-ОГлу и 25% для АГ-ОГлу. Исследование биологических свойств продемонстрировали, отсутствие цитотоксичности, улучшение адгезии и остеогенной дифференцировки мезенхимальных стволовых клеток на поверхности изготовленных композитов. Таким образом, разработанные композиционные материалы продемонстрировали значительный потенциал для применения в костной пластике.

*Исследования методом СКР были проведены в РЦ ОЛМИВ СПбГУ в рамках проекта  
Министерства образования и науки № 075-15-2021-637.*

### **НОВЫЙ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПРОЕКТИРОВАНИЯ ЯЧЕЙСТЫХ МАТЕРИАЛОВ «КРИСТАЛЛОМОРФНЫЙ ДИЗАЙН»**

Сысоев Е.И.<sup>1</sup>, Арсентьев М.Ю.<sup>2</sup>, Балабанов С.В.<sup>1</sup>, Сычев М.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Университет ИТМО, Научно-образовательный центр Инфохимии, Санкт-Петербург, Россия*

jsysev@gmail.com

В настоящее время инженеры и исследователи активно внедряют топологическую оптимизацию в дизайн ячеистых материалов с целью уменьшения слабых мест в конструкции и повышения ее эффективности. Одним из перспективных подходов топологической оптимизации состоит в применении структур с геометрией трижды периодических поверхностей минимальной

энергии (ТППМЭ) [1]. Тем не менее, количество известных ТППМЭ весьма ограничено, поэтому необходимы новые методы моделирования материалов с подобной уникальной геометрией.

В конце XX века Н.Г. von Schnering в своей работе [2] показал существование ТППМЭ в кристаллах кубической симметрии как поверхность нулевого потенциала. С развитием вычислительной техники и производственных технологий появилась возможность создавать ячеистые материалы, вдохновленные геометрией электронной плотности кристаллов. На основе исследований von Schnering был разработан новый метод проектирования ячеистых материалов «кристалломорфный дизайн» (рис. 1) [3].

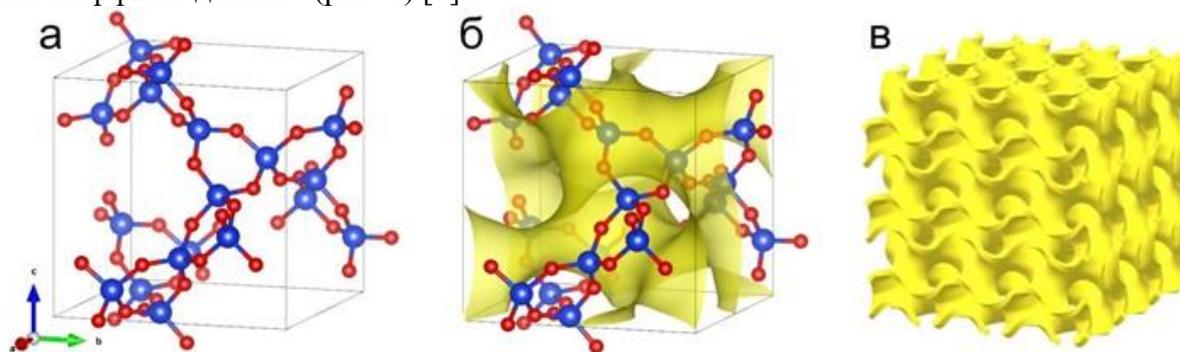


Рисунок 1 – Процесс получения ячеистых структур с ТППМЭ-подобной геометрией

Методика включает в себя несколько этапов: 1) отбор наиболее перспективные структуры (рис. 1а) с использованием кристаллохимического анализа; 2) расчет электронной плотности (рис. 1б) на основе преобразований Фурье структурных факторов, которые определяются из параметров структуры и атомных факторов рассеяния свободных атомов; 3) многократная трансляция рассчитанной изоэлектронной поверхности до необходимого размера и утолщение для создания объемной структуры (рис. 1в).

Разработанная методика была апробирована на кристаллической базе данных каркасов цеолитов ATLAS, состоящей из более 10 миллионов структур. С использованием разработанного скрипта были отсортированы наиболее перспективные каркасы кубической сингонии с небольшим количеством атомов. Среди 35 рассматриваемых кандидатов (по одному на каждую пространственную группу) были отобраны 6 структур, чьи изоэлектронные поверхности не являлись схожими между собой. Печать структур производилась по технологии SLS на EOS Formiga P110 из полиамида-12. Габариты всех образцов составляли 30x30x30 мм. Напечатанные образцы были исследованы на прочность при сжатии (рис. 2а) на испытательной машине Shimadzu AG-50kNXD со скоростью деформации  $0,0027 \text{ c}^{-1}$ .

Свойства ячеистых материалов с ТППМЭ-подобной геометрией были проанализированы с точки зрения закона Гибсона-Эшби и сравнены с характеристиками известных ТППМЭ-структур (рис. 2б). Результаты показали, что относительная прочность образцов с ТППМЭ-подобной геометрией практически соответствует прочности ТППМЭ материала. Полученные данные демонстрируют эффективность разработанного метода при разработке ячеистых материалов [4].

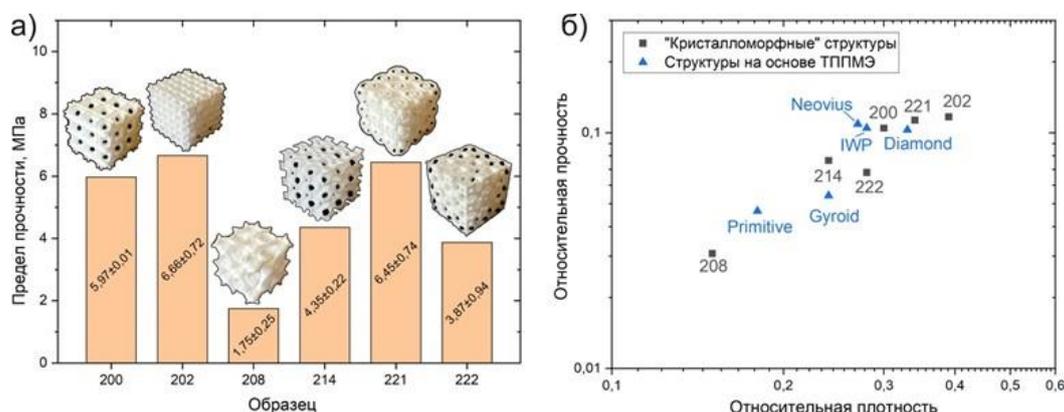


Рисунок 2 – (а) Гистограмма предела прочности образцов и (б) диаграмма Эшби для «кристалломорфных» образцов в сравнении со структурами на основе ТППМЭ

1. Prediction of Cellular Structure Mechanical Properties with the Geometry of Triply Periodic Minimal Surfaces (TPMS) / V.Ya. Shevchenko [et al.] // ACS Omega. 2023. Vol. 8, № 30. P. 26895–26905.
2. von Schnering H.G., Nesper R. How Nature Adapts Chemical Structures to Curved Surfaces // Angewandte Chemie International Edition in English. 1987. Vol. 26, № 11. P. 1059–1080.
3. Crystalline Design of Cellular Materials / M.Yu. Arsent'ev [et al.] // Glass Physics and Chemistry. 2020. Vol. 46, № 6. P. 657–660.
4. High-Throughput Screening of 3D-Printed Architected Materials Inspired by Crystal Lattices: Procedure, Challenges, and Mechanical Properties / M.Yu. Arsentev [et al.] // ACS Omega. 2023. Vol. 8, № 28. P. 24865–24874.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).  
Работа выполнена при финансовой поддержке стипендиальной программы ИТМО.*

### **ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛИЗАЦИИ КАТИОНА БОРА В БОРОСОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛАХ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО ГЕНЕЗИСА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭФФЕКТ ФОТОРЕФРАКЦИИ**

Титов Р.А., Кадетова А.В., Мануковская Д.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н.  
*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И. В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия  
r.titov@ksc.ru*

Все возрастающие требования к характеристикам функциональных материалов электронной техники определяют ключевые направления разработки и модифицирования технологических подходов к их получению. Нелинейно-оптический кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) не является исключением. Для практических применений, в частности, для создания функциональных нелинейно-оптических материалов для преобразования лазерного излучения на периодически поляризованных доменах микронных и субмикронных размеров [1] перспективны кристаллы ниобата лития стехиометрического состава ( $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$ ). Однако существующие на сегодняшний день подходы к получению кристаллов  $\text{LiNbO}_{3\text{стех}}$  имеют ряд недостатков [2].

В лаборатории материалов электронной техники ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан новый способ получения боросодержащих кристаллов ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ), близких по составу к стехиометрическим, обладающих высокой структурной, композиционной и оптической однородностью, а также низким эффектом фоторефракции [2, 3]. Результаты комплексного исследования кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  разного состава и генезиса методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии поглощения в области валентных колебаний ОН-групп, оптической спектроскопии, методами лазерной коноскопии и фотоиндуцированного рассеяния света (ФИРС) обобщены в монографии [2].

Технологическая схема получения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  включает несколько способов введения катионов бора в структуру кристалла [2, 3]: прямое твердофазное легирование шихты конгруэнтного состава оксидом бора, борной кислотой, а также гомогенное легирование прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  борной кислотой. Главной отличительной особенностью легирования кристаллов ниобата лития неметаллическим катионом бора ( $\text{B}^{3+}$ ) является то, что вне зависимости от способа легирования он встраивается в грани вакантных тетраэдрических пустот структуры кристалла в следовых количествах ( $\sim 4 \times 10^{-4}$  мол. %) [2, 3]. Представляет интерес исследовать влияние технологий получения монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  на особенности локализации элемента бора в гранях вакантных тетраэдрических пустот в структуре кристалла, на состояние дефектности кристалла, композиционную однородность и эффект фоторефракции.

Модельные расчёты локализации следовых количеств катионов бора в гранях вакантных тетраэдрических пустот структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.02 и 0.547 мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  в шихте), полученных методами гомогенного легирования прекурсора  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и прямого твёрдофазного легирования шихты конгруэнтного состава борной кислотой, соответственно, были выполнены на

основе рентгеноструктурных данных [4] с использованием расчёта полной энергии кулоновского взаимодействия точечных зарядов рассматриваемого фрагмента структуры кристалла (кластера) с катионом  $V^{3+}$ , локализованным в одной из граней вакантных тетраэдрических пустот, в соответствии с подходом [3]. Для проведения модельных расчётов нами был рассмотрен кластер, «вырванный» из электронейтральной системы, состоящий из шести кислородных октаэдров в двух слоях:  $Li^I O_6$ ,  $Nb^I O_6$ ,  $V^I O_6$ ,  $Li^{II} O_6$ ,  $Nb^{II} O_6$  и  $V^{II} O_6$ . Количество и тип катионов металлов в рассматриваемых фрагментах кристаллов, в зависимости от обнаруженных рентгеноструктурным методом анализа [4] дефектов ( $Nb_{Li}^{4+}$ ,  $Nb_V^{5+}$ ), а также возникающих в рамках зарядовой компенсации вакансий в позиции ниобия ( $V_{Nb}^{5-}$ ), различалось и зависело от выбранного состава кластера.

При отдельном рассмотрении дефектосодержащих кластеров кристаллов  $LiNbO_3:B(0.02$  и  $0.547$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте) локализация катионов  $V^{3+}$  наиболее вероятна в гранях вакантных тетраэдрических пустот кластеров, общих с вакантным ниобиевым октаэдром. В связи с тем фактом, что доля дефектных кластеров в объёме кристалла по сравнению с кластерами, имеющими нормальное чередование основных катионов металлов ( $Li$ ,  $Nb$ ) и вакансий, мала, для дальнейших расчётов нами были учтены коэффициенты заполнения позиций ( $G(Li)$ ,  $G(Nb)$ ,  $G(Nb_{Li})$ ,  $G(Nb_V)$  и др. [4]) катионов металлов и дефектов структуры кристаллов  $LiNbO_3:B(0.02$  и  $0.547$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте). Это позволило снизить вклад дефектных кластеров в соответствии с малой концентрацией дефектов в кристаллах  $LiNbO_3:B$  и оценить влияние технологии легирования на энергию кулоновского взаимодействия катиона бора с окружающим его фрагментом структуры кристаллов  $LiNbO_3:B$ . Таким образом, минимум энергии кулоновского взаимодействия, вне зависимости от локализации  $V^{3+}$ , характерен для кристалла  $LiNbO_3:B(0.02$  мол. %  $B_2O_3$  в шихте), полученного по технологии гомогенного легирования [3] и, согласно данным лазерной коноскопии и ФИРС, обладающим минимальным эффектом фоторефракции в ряду исследованных кристаллов [4].

1. Shur V.Y., Akhmatkhanov A.R., Baturin I.S. Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate // Applied Physics Reviews. 2015. V. 2. I. 4. P. 040604(1-22).

2. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., и др. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса. М.: РАН, 2022. 288 с.

3. Titov R., Kadetova A., Tokko O., et al. Influence of Doping Technology on the Stoichiometry and Features of the Localization of  $V^{3+}$  Cations in  $LiNbO_3:B$  Single Crystals // Crystals. 2023. V. 13. I. 8. P. 1245(1-19).

4. Palatnikov M.N., Sidorov N.V., Kadetova A.V., et al. Growing, structure and optical properties of  $LiNbO_3:B$  crystals, a material for laser radiation transformation // Materials. 2023. V. 16. I. 2. P. 732(1-17).

## **МОРФОЛОГИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ**

### **$La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_4$**

Упорова А.М.<sup>2</sup>, Бажал В.В.<sup>1,2</sup>, Балицкий А.И.<sup>1</sup>, Деева Ю.А.<sup>1,2</sup>, Чупахина Т.И.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

nastyauporova99@gmail.com

С развитием электронной техники и внедрением её во все области нашей жизни, возникает необходимость в поиске и улучшении её компонентов. Одним из элементов электроники является интегральная микросхема, которая включает в себя конденсаторы. При производстве конденсаторов используются диэлектрики с высокой диэлектрической проницаемостью и низким тангенсом угла диэлектрических потерь. Для улучшения диэлектрических показателей все чаще используются композитные материалы.

В данной работе был впервые получен композит  $99,7La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+\delta}/0,03SrTiO_3$ , морфология которого представляет собой дендритные прорастания в матрице  $La_{1.8}Ca_{0.2}Ni_{0.8}Cu_{0.2}O_{4+\delta}$  и псевдоморфные зерна кубической формы.

Получение порошков для дальнейшей работы осуществлялось методом пиролиза нитратно-

органических композиций, термическая обработка проводилась при температуре 950 °С. Получение керамического композита проводили путем механического смешивания двух оксидных компонентов  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  и  $\text{SrTiO}_3$  (с концентрацией титаната стронция 3 %) с последующим прессованием при 9,5 МПа в таблетки диаметром 10 мм и термической обработкой при 1570 К в атмосфере воздуха.

Методом сканирующей электронной микроскопии исследована морфология полученных композитов (рисунок 1). На микрофотографии наблюдаются дендритные прорастания в матрице  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  и образование псевдоморфных зерен кубической формы. Природу такой дендритной морфологии связывают с эвтектоидным превращением.

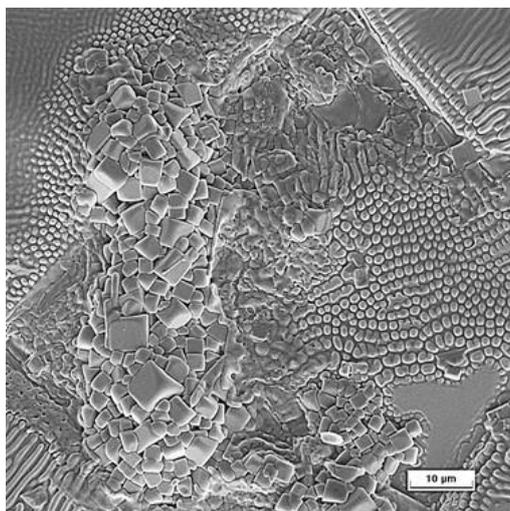


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности керамического композита  $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$

Спектры действительной части диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при различной температуре и частоте представлены на рисунках 2(а) и 2(б) соответственно.

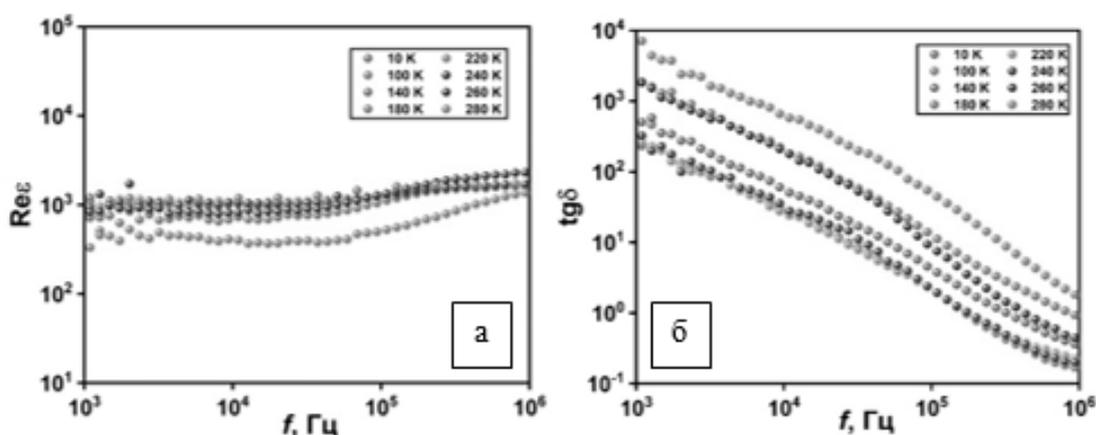


Рисунок 2 – Диэлектрические свойства керамического композита  $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$

Диэлектрическая проницаемость исследуемого композита составляет порядка  $10^3$  и является частотно зависимой.

Большой вклад в увеличение сопротивления при комнатной температуре вносит стержневая эвтектика (дендритная структура), поскольку образованы дополнительные границы раздела фаз. Также увеличение диэлектрической проницаемости с ростом частоты обусловлено эффектом Максвелла-Вагнера, который проявляется в кубических зернах на границе  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  и  $\text{SrTiO}_3$ .

Диэлектрическая проницаемость керамического композита  $0,97\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}/0,03\text{SrTiO}_3$  повышается на 500 с увеличением частоты после  $10^5$  Гц, что является преимуществом, по сравнению с объемной керамикой. Также происходит увеличение температурного диапазона диэлектрической проницаемости композита с 260 до 280 К.

### **ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СВАРКА ПРОЗРАЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ**

Федотов С.С., Липатьева Т.О., Липатьев А.С., Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

fedotov.s.s@muctr.ru

Устойчивая тенденция к миниатюризации устройств для нужд интегральной оптики и оптоэлектроники подразумевает использование технологий соединения различных материалов между собой. Широко используемые для этой цели клеи и припои не подходят для применений, требующих повышенной термической, химической и механической стойкости с сохранением высокой прозрачности соединения. Одним из перспективных методов для прецизионной сварки материалов является метод фемтосекундного лазерного модифицирования. В существующих работах демонстрируется применимость данного метода для создания различных соединений: стекло-стекло [1], стекло-металл [2], металл-металл [3], при этом авторами подчеркивается близость коэффициентов термического расширения (КТР) свариваемых материалов.

В данной работе была проведена серия экспериментов по сварке стекол с ситаллами и сварка двух кристаллов друг с другом. В качестве источника фемтосекундных лазерных импульсов применялся регенеративный усилитель Pharos SP (длина волны 1030 нм, длительность 180 фс, частота следования до 1 МГц и энергия импульсов до 600 мкДж). Лазерное излучение фокусировалось объективом 20x (Olympus) в случае сварки с помощью гауссова пучка. Для получения лазерного пучка с бесселевским распределением интенсивности в оптическую схему дополнительно устанавливалась коническая линза (аксикон) с углом при основании  $2^\circ$ . Созданные сварные швы были проанализированы методами спектроскопии КР, локальным химическим анализом, а так же с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Прочность полученных соединений в зависимости от свариваемых материалов составила от 95 МПа (стекло-ситалл) до 110 МПа (кристалл-кристалл). Полученные результаты могут найти применение в системах пассивного охлаждения твердотельных лазеров, а так же в лазерах с пассивной модуляцией добротности.

1. Cvecek K. et al. A review on glass welding by ultra-short laser pulses // International Journal of Extreme Manufacturing. 2019. Т. 1. №. 4. С. 042001

2. Carter R. M. et al. Picosecond laser welding of similar and dissimilar materials // Applied optics. 2014. Т. 53. №. 19. С. 4233-4238

3. Shamsolhodaei A. et al. Controlling intermetallic compounds formation during laser welding of NiTi to 316L stainless steel // Intermetallics. – 2020. – Т. 116. – С. 106656

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-29-00838).*

### **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ГИДРАТНЫХ ФОРМ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ $\text{HLnNb}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd)**

Фещенко С.А., Силуков О.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

st116689@student.spbu.ru

Слоистые перовскитоподобные оксиды представляют собой последовательно чередующиеся отрицательно заряженные перовскитные слои и межслоевые пространства, заполненные катионами (рис. 1), которые удерживаются между собой за счёт электростатического и слабого дисперсионного взаимодействий.

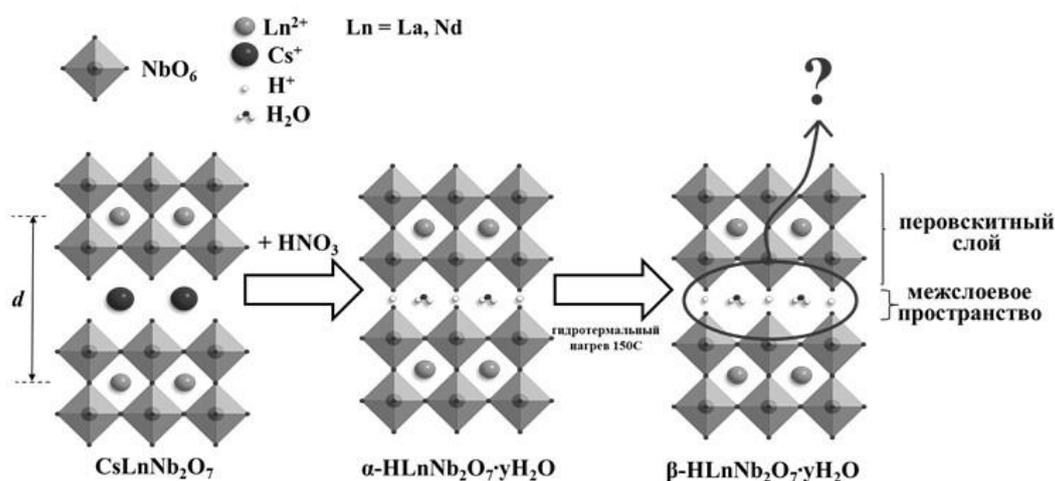


Рисунок 1 – Схема предполагаемых превращений в ходе протонирования и гидратации оксидов  $\text{CsLnNb}_2\text{O}_7$

Катионы в межслоевом пространстве могут быть замещены на другие катионы в результате ионного обмена. Особый интерес представляет протонирование слоистого оксида, то есть замещение катионов в межслоевом пространстве протонами. Протонированная форма служит прекурсором для получения органо-неорганических гибридов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов путём интеркаляции или графтинга различных органических молекул. А создание органо-неорганических гибридов перовскитоподобных оксидов, в свою очередь, является актуальной задачей, так как данные структуры могут найти широкое применение в различных сферах: в качестве катализатора, например, в реакциях фотокаталитического расщепления воды для получения водорода как альтернативного вида топлива или в качестве наночастиц для адресной доставки лекарств.

При исследованиях гидратных форм перовскитоподобных оксидов было обнаружено [1], что при определенных условиях (например, при гидротермальном воздействии) гидратная форма трехслойного ниобата  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ -форма) переходит в новое состояние (так называемая  $\beta$ -форма гидрата), которое отличается химической инертностью по отношению к реакциям ионного обмена и интеркаляции, а также (в отличие от  $\alpha$ -формы) не обладает фотокаталитической активностью. Образование подобных неактивных гидратированных форм слоистых оксидов возможно также ожидать и для аналогичных соединений, что было показано, в частности, на примере изоструктурных соединений  $\text{HNb}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{B} = \text{Sr}, \text{Pb}$ ), однако для других классов слоистых перовскитоподобных ниобатов подтверждения образования подобных форм не было. В то же время информация о наличии инертных гидратных форм представляет большой интерес при разработке синтетических стратегий с участием слоистых оксидов, а также создании фотокатализаторов на их основе.

В данной работе представлены результаты изучения возможности формирования гидратных аналогичных  $\beta$ -форм двуслойных ниобатов состава  $\text{HLnNb}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ), полученных при протонировании щелочных форм вида  $\text{CsLnNb}_2\text{O}_7$ .

Синтез исходных цезиевых ниобатов проводился при  $850^\circ\text{C}$  в течение 6 часов по аналогии с литературными источниками [2]. Далее образцы протонировались в избытке  $\text{HNO}_3$  6М в течение 24 часов с промежуточной заменой кислоты. Возможность получения новых гидратных форм изучалась в гидротермальных условиях, в результате удалось успешно синтезировать целевые соединения при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение двух дней. Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА, АЭС-ИСП, ТГ с целью установления состава и структуры.

1. Shelyapina Marina G., Silyukov Oleg I., Andronova Elizaveta et al « $^1\text{H}$  NMR Study of the  $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  Photocatalyst with Different Hydration Levels» // Molecules. 2021. 26 (19), 5943.

2. Montasserasadi, Dariush, «New Dion-Jacobson and Ruddlesden- Popper Layered Perovskites prepared by Topochemical Methods» (2015). University of New Orleans Theses and Dissertations. 1985.

*Работы проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ*

*«Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*  
*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-10110).*

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВА Ti-6Al-4V В ЛИСТОВЫХ МЕТАМАТЕРИАЛАХ, ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ**

Храпов Д.А., Грубова И.Ю., Сурменева М.А.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия*  
dah8@tpu.ru

Трижды периодические минимальные поверхности (ТПМП), известные благодаря нулевой кривизне в каждой точке, считаются перспективными геометрическими структурами для создания метаматериалов для медицинского применения. Благодаря нулевой кривизне остеоинтеграция в имплантатах, полученных на основе ТПМП, может происходить быстрее, а пористая структура изделия позволит избежать резорбции костной ткани, вызванной различием величин модулей упругости кости и металла [1]. Сложность формы ТПМП подразумевает использование аддитивных технологий. Для данного исследования тонкостенные листовые метаматериалы были изготовлены из сплава Ti-6Al-4V методом электронно-лучевого плавления (ЭЛП). Целью исследования было установление оптимального режима ЭЛП для получения изделий с изотропной микроструктурой.

Образцы были получены в пяти режимах. Из них были отобраны два типа образцов для исследования разницы в микроструктуре. Для первого режима сила тока составила 5 мА, для второго – 8 мА. В обоих случаях скорость движения пучка электронов составила 1400 мм/с, ускоряющее напряжение 60 В. Печать проводилась моно-пучком (мульти-пучок выключен).

Для оценки влияния настроек ЭЛП был выполнен анализ микроструктуры образцов методом дифракции обратных электронов с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа Tescan MIRA 3 LMU (TESCAN ORSAY HOLDING, Брно, Чехия), оснащенного детектором Oxford Instruments Nordlys EBSD и детектором Oxford Instruments Ultim Max 40 EDX (Oxford Instruments, High Wycombe, UK). Картирование EBSD проводилось с шагом сканирования 1 мкм.

Образцы имеют пластинчато-игольчатую микроструктуру, состоящую в основном из  $\alpha/\alpha'$ -мартенсита, со структурой корзинчатого плетения.  $\beta$ -фаза не была найдена из-за их малого размера зёрен, что тоже характерно для образцов из титановых сплавов, изготовленных методом ЭЛП [2]. Известно, что для микроструктуры Ti-6Al-4V, полученной методом ЭЛП, снижение скорости охлаждения сопровождается ростом толщины ламелей [3]. Этот эффект более заметен в тонких изолированных стержнях по сравнению со сплошным непористым образцом [4]. Более того, образцы, изготовленные методом ЭЛП, с разной толщиной имеют различную микроструктуру. Пористые структуры, изготовленные из Ti-6Al-4V с использованием ЭЛП с рекомендуемыми настройками, состоит в основном из первичного  $\alpha'$ -мартенсита [5].

Согласно изображениям обратных полюсных фигур, в образцах практически не наблюдается преимущественной кристаллографической ориентации, что характерно для образцов из титановых сплавов, изготовленных методом ЭЛП [2]. Однако, образец, полученный при большей энергии, имеет более выраженную текстуру, из-за чего может проявлять более анизотропные свойства, чем другой образец.

Помимо пластинчатой микроструктуры были обнаружены крупные удлиненные островки, отчётливо указывающие на ориентацию слоев для обоих образцов. Толщина слоя, выбранная для производственного процесса, составляла около 50 мкм, с ней коррелирует расстояние между островками.

1. Bobbert F.S.L. et al. Additively manufactured metallic porous biomaterials based on minimal surfaces: A unique combination of topological, mechanical, and mass transport properties // Acta Biomater.

Acta Materialia Inc., 2017. Vol. 53. P. 572–584.

2. Yamanaka K. et al. Preparation of weak-textured commercially pure titanium by electron beam melting // Addit. Manuf. Elsevier B.V., 2015. Vol. 8. P. 105–109.

3. Hrabec N., Quinn T. Effects of processing on microstructure and mechanical properties of a titanium alloy (Ti – 6Al – 4V) fabricated using electron beam melting (EBM), Part 2: Energy input, orientation, and location // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2013. Vol. 573. P. 271–277.

4. Zhang L. et al. Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review // Adv. Eng. Mater. 2017. Vol. 1700842. P. 1–16.

5. Cheng X.Y. et al. Compression deformation behavior of Ti–6Al–4V alloy with cellular structures fabricated by electron beam melting // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2012. Vol. 16. P. 153–162.

*Работа выполнена в рамках гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2023-375 от 21.02.2023 г.*

### **КОМПОЗИЦИОННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПТФЭ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ SiO<sub>2</sub> И BaTiO<sub>3</sub>**

**Цыганкова Д.И.<sup>1,2</sup>, Синельщикова О.Ю.<sup>1,2</sup>, Тумаркин А.В.<sup>2</sup>, Тюрнина Н.Г.<sup>1</sup>, Тюрнина З.Г.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»*

*им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

daracygankova3@gmail.com

Диэлектрические композиты, состоящие из полимерной матрицы и керамических наполнителей, сочетают в себе свойства составляющих их материалов и могут быть использованы в устройствах накопления энергии, в конденсаторах, в качестве материала подложки для микроэлектронных и оптоэлектронных устройств [1]. Среди широкого спектра полимеров для создания диэлектрических композитов особый интерес представляют фторполимеры, включая базовое соединение политетрафторэтилен (ПТФЭ) [2]. Преимуществом композиционных материалов на основе данного соединения является достаточно высокая температура эксплуатации (до 300°C), что делает возможным их использование в достаточно жестких условиях, например, в автомобилях, самолетах, геотермальных электростанциях, космических кораблях и системах импульсного питания [3]. При этом наличие в составе ПТФЭ позволяет подвергать изделия простой механической обработке и формованию. При небольших толщинах и достаточном объемном содержании полимера такие материалы, несмотря на включение неорганических наполнителей, будут сохранять гибкость.

Целью представленной работы являлось определение влияния параметров термообработки и состава на пористость, и диэлектрические характеристики композитов на основе ПТФЭ и неорганических наполнителей SiO<sub>2</sub> и BaTiO<sub>3</sub>.

Шесть серий образцов было получено методом низкотемпературного спекания, содержащих 50 масс.% микронизированного порошка ПТФЭ (2 мк), а также неорганические наполнители – SiO<sub>2</sub> (х.ч., аморфный) и BaTiO<sub>3</sub> (х.ч.) в концентрациях для диоксида кремния от 50-20 масс.%, а для титаната бария от 0-30 мас.%. Перед началом синтеза SiO<sub>2</sub> и BaTiO<sub>3</sub> измельчали в планетарной мельнице (Pulverizette 6) в течение 30 минут при скорости 350 об/мин. Далее приготовленные порошки в выбранных пропорциях гомогенизировали с использованием той же мельницы при скорости 100 об/мин в течение 5 минут. Полученные смеси прессовали в таблетки весом 0,25 г и диаметром 10 мм. Толщина таблеток составляла 1,5 – 2 мм. Спрессованные образцы подвергали термообработке в муфельной электропечи при температурах 320-350 °С в течение 5 часов. Температура термообработки была выбрана близкой к температуре плавления ПТФЭ (327 °С).

Определение влияния температурного режима на пористость осуществлялось весовым методом по водопоглощению. Для этого образцы погружали в дистиллированную воду, после 30 мин. выдержки, выкладывали при помощи пинцета на фильтровальную бумагу, удаляли избыток влаги, и взвешивали. Затем образцы сушили в термостате при 120 °С в течении 1 часа, после чего взвешивали в закрытых стеклянных бюксах, чтобы избежать адсорбции влаги из воздуха. Водопоглощение рассчитывали по разнице между весом сухого и мокрого образца.

Фазовый состав полученных композиционных материалов проверяли при помощи рентгеноструктурного фазового анализа (РФА) на дифрактометре DRON-6 с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Элементный состав образцов и однородность распределения компонентов изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Teskan Mira 3 на предварительно отполированных поверхностях образцов с использованием сцинтилляционного детектора отраженных электронов. Для удаления наведенного заряда, характерного для диэлектриков, на исследуемую поверхность был нанесен тонкий слой углерода.

Наиболее многообещающие с точки зрения микроструктурных и электрических свойств являются композиты, которые обжигались при  $340^\circ\text{C}$ . Они показывают минимальные значения пористости (до 3%). При данной температуре образовывается плотная однородная структура с минимальным количеством внутренних дефектов, это положительно сказывается на электрических характеристиках образцов. По данным РФА полученные образцы включают кристаллический  $\text{BaTiO}_3$  (PDF 66-0195), а также примеси кварца и полтитанатов бария, образование которых вероятно обусловлено механоактивацией керамических порошков при измельчении.

Соотношение наполнителей определяет электрические свойства композитов. В зависимости от содержания титаната бария исследуемые образцы демонстрируют диэлектрическую проницаемость от 4 до 6,5 при уровне диэлектрических потерь 0,06 – 0,14.

1. Thakur V.K., Gupta R.K. Recent Progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects // Chem. Rev. 2016, 116, 4260–4317.

2. Kang S.L., Wang F., Zhong X.L., Wang J.B., Li B. Barium Titanate/Poly (Vinylidene Fluoride) Nanocomposites with Core–Shell Structure with High Dielectric Constant and Temperature Stability Prepared via a Cold Sintering Process // J Mater Sci: Mater Electron 2020, 31, 9284–9292.

3. Jun-Wei Zha, Yaya Tian, Ming-Sheng Zheng, Baoquan Wan, Xing Yang, George Chen, High-temperature energy storage polyimide dielectric materials: polymer multiple-structure design // Materials Today Energy, 2023, V.31, 101217.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования  
Российской Федерации в рамках темы № 075-01438-22-07-FSEE -2022-0015.*

## **КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМАНАТОВ $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ , $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ В ОПТИЧЕСКОЙ ТЕРМОМЕТРИИ**

Чванова А.В., Липина О.А., Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
chvanova10\_99@mail.ru*

Германаты редкоземельных металлов уже несколько десятилетий являются объектами многочисленных исследований. Основными причинами такого постоянного интереса являются высокая термическая стабильность соединений, химическая стойкость, отсутствие токсичности, относительно низкие значения фононной энергии и структурное многообразие. Германаты склонны образовывать в своей структуре крупные многоатомные цепочки  $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]$ , продолжающие ряд островных групп  $[\text{GeO}_4]$  –  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]$  –  $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]$ . Соединения с общей формулой  $\text{Ba}_2\text{RE}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  были впервые синтезированы и охарактеризованы в 2021 году [1]. Разработка на их основе новых люминофоров, активированных ионами лантаноидов, является актуальной задачей.

Данная работа посвящена исследованию кристаллической структуры и люминесцентных свойств германатов  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  ( $x = 0.01\text{--}0.05$ ),  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  ( $x = 0.05\text{--}0.5$ ), полученных твердофазным методом. Для синтеза образцов были использованы следующие вещества:  $\text{BaCO}_3$  (99.9%),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{GeO}_2$  (99.9%),  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (99.999%),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (99.999%). Исходные вещества смешивали в ступке и тщательно перетирали, полученные смеси подвергали стадийному отжигу на воздухе в интервале температур 1073–1373 К с шагом 100 К.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа все образцы кристаллизуются в

моноклинной сингонии (Пр. гр.  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ). Отличительной чертой кристаллической структуры полученных германатов является наличие в решетке зигзагообразных анионов  $[\text{Ge}_4\text{O}_{13}]^{10-}$ . Атомы гадолиния и допантов координированы 7 атомами кислорода, атомы Ва располагаются в пустотах между многогранниками (рис. 1а). Обнаружено, что замещение ионов  $\text{Gd}^{3+}$  ионами  $\text{Bi}^{3+}$  и/или  $\text{Sm}^{3+}$  с большими кристаллическими радиусами приводит к закономерному увеличению параметров ячейки и объема. С использованием растровой электронной микроскопии исследована морфология поверхности образцов. Обнаружено, что порошки сформированы из плотных зерен неправильной формы с размерами до 3 мкм.

Изучены люминесцентные характеристики германатов  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ . Спектры люминесценции соединений ( $\lambda_{\text{ex}} = 291$  нм) содержат интенсивную широкую полосу в диапазоне 310–550 нм с максимумом при 386 нм, которая относится к переходу  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  в  $\text{Bi}^{3+}$ . По результатам концентрационных исследований выявлено, что максимальной интенсивностью свечения обладает состав  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.99}\text{Bi}_{0.01}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ . В дальнейшем данная концентрация висмута была зафиксирована и синтезированы твердые растворы, содержащие одновременно и висмут, и самарий.

На рисунке 1б представлен спектр люминесценции оптимального состава  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.94}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  при  $\lambda_{\text{ex}} = 291$  нм. Как видно из рисунка, спектр люминесценции содержит интенсивную широкую полосу, обусловленную переходом  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  в ионах  $\text{Bi}^{3+}$ , а также четыре характерные линии в видимой области 550–750 нм спектра, связанные с переходами из возбужденного  ${}^4\text{G}_{5/2}$  состояния ионов  $\text{Sm}^{3+}$ . Были измерены кривые затухания люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 291$  нм и  $\lambda_{\text{em}} = 602$  нм), рассчитанное среднее значение времени жизни  $\tau_{\text{av}}$  уменьшается по мере увеличения содержания  $\text{Sm}^{3+}$ . По результатам высокотемпературных исследований ( $T = 298$ – $473$  К), выполненных для  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.94}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$ , обнаружено, что тушение эмиссии в области 310–550 нм (переход  ${}^3\text{P}_1 \rightarrow {}^1\text{S}_0$  в  $\text{Bi}^{3+}$ ) происходит быстрее, чем в области 550–730 нм (переходы  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_j$  в  $\text{Sm}^{3+}$ ), что приводит к изменению цветовых координат, коррелированной цветовой температуры, а также отношения  $\text{LIR} = I_{550-730 \text{ нм}}(\text{Sm}^{3+}) / I_{310-550 \text{ нм}}(\text{Bi}^{3+})$ . Максимальные значения относительной и абсолютной чувствительностей составляют  $S_a = 0.2\% \text{ K}^{-1}$  ( $T = 473$  К),  $S_r = 0.83\% \text{ K}^{-1}$  ( $T = 473$  К), что указывает на возможность применения  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.94}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  в качестве чувствительного элемента бесконтактного датчика температуры.

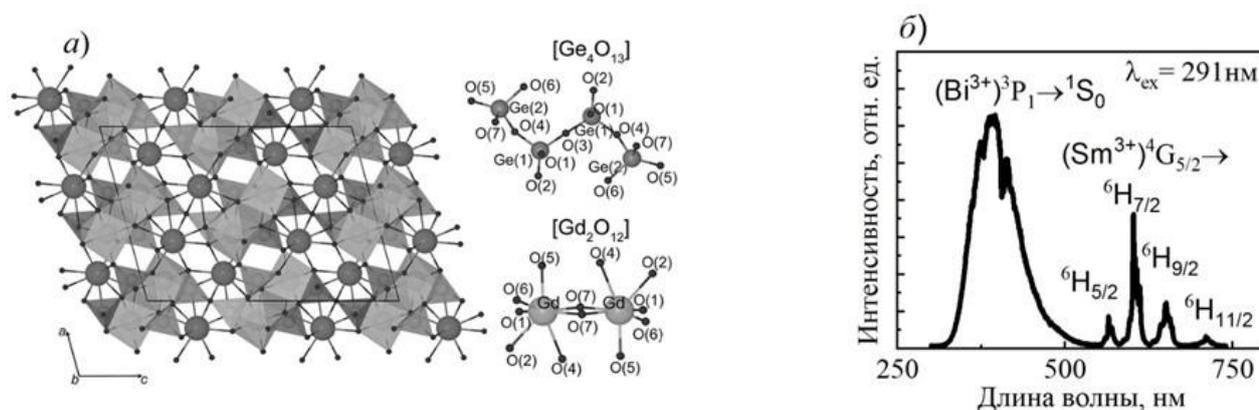


Рисунок 1 – Проекция кристаллической структуры  $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  на плоскость (010) (а); спектр фотолюминесценции для  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{1.94}\text{Bi}_{0.01}\text{Sm}_{0.05}\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  ( $\lambda_{\text{ex}} = 291$  нм) (б)

1. Lipina O.A., Surat L.L., Chufarov A.Yu., et al. Structural and spectroscopic characterization of a new series of  $\text{Ba}_2\text{RE}_2\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  (RE = Pr, Nd, Gd, and Dy) and  $\text{Ba}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ge}_4\text{O}_{13}$  tetragermanates // Dalton Transactions. 2021. V. 50. №. 31. P. 10935–10946.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда  
№ 23-73-10090, <https://rscf.ru/project/23-73-10090/>*

**ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ХРОМА МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ**

*Чижигов А.П., Константинов А.С., Антипов М.С., Бажина А.Д., Бажин П.М.*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,  
Черноголовка, Россия  
chij@ism.ac.ru*

Современные промышленные производства испытывают серьезную потребность в увеличении производительности и срока эксплуатации обрабатывающего инструмента и оснастки. Такое увеличение приведет к созданию производственных цепочек с повышенной эффективностью и пониженными затратами. Обеспечить увеличение производительности и срока эксплуатации инструмента возможно за счет нанесения на рабочие поверхности защитных, в том числе огнеупорных, покрытий на основе оксидной керамики. Оксидные керамические материалы, например, оксид хрома [1] и оксид алюминия [2], обладают высокими значениями твердости, износостойкости, химической инертности и жаростойкости. Перспективным методом обработки рабочих поверхностей инструмента и оснастки является технология электроискрового легирования. Данная технология обработки поверхности позволяет не только наносить защитные покрытия на новый инструмент, но и восстанавливать и упрочнять уже отработанные детали. Однако широкое распространение электроискрового легирования сдерживается отсутствием широкого спектра электродных материалов различного функционального назначения. На сегодняшний день выпускаются в основном электроды группы ВК и ТК с металлическими связками. Процесс изготовления изделий из керамических материалов можно условно разделить на две стадии: первая - подготовка сырья и получение необходимого материала и далее - формовка и консолидация изделий нужной формы и размеров. В качестве исходных материалов используют либо природное сырье, например, огнеупорную глину, вермикулит, каолин; либо производят синтез керамических материалов различными методами, например, золь-гель методом [3], механохимическим синтезом [4], геотермальным синтезом [5] и др. Использование природного сырья освобождает от необходимости проведения синтеза материалов, однако природные компоненты ограничены по составу материала, в отличие от искусственно синтезированной керамики, состав которой может быть практически любым. С этой точки зрения большой интерес представляет самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), сущность которого заключается в перемещении волны химической реакции по смеси реагентов с образованием твердых конечных продуктов. При использовании СВС отсутствует необходимость во внешнем нагреве заготовки, поскольку процесс идет за счет выделяющейся в ходе химической реакции энергии. Методом СВС возможно получение широкого спектра различных материалов, в том числе оксидной керамики, муллитовой керамики, сложных керамических композиционных материалов [6].

Консолидация керамических огнеупорных материалов осуществляется различными методами, одним из самых распространенных является метод литья жидкого шликера. Однако он обладает рядом недостатков, таких как необходимость отжига для удаления влаги, усадка в процессе сушки. Также для получения изделий из огнеупорной керамики могут применяться методы горячего прессования и спекания, однако эти методы требуют применения интенсивного внешнего нагрева и сложного оборудования. Перспективным для получения компактных изделий на основе керамических огнеупорных материалов представляется использование сочетание процессов СВС и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов синтеза. Такое сочетание реализовано в методе свободного СВС-сжатия, который позволяет в одну технологическую стадию получать металлокерамические пластины и слоистые композиционные материала [7]. Особенностью метода свободного СВС-сжатия является использование схемы деформирования с подвижными боковыми стенками. Применение такой схемы деформирования продуктов синтеза позволяет избежать пристеночного трения материала, возникающего при использовании жестких пресс-форм.

Настоящая работа посвящена разработке и получению керамического композиционного материала на основе оксидов алюминия и хрома методом свободного СВС-сжатия. В настоящей работе разработаны оптимальные технологические режимы получения изделий из разработанного

материала, изучены их структура и свойства.

1. Pan D.X., Zhao H.Z., Zhang H., et al. Effect of different corundum sources on microstructure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> refractories // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. № 15. 18215.
2. Hassan A.M., Moselhy H., Abadir M.F. The use of bagasse in the preparation of fireclay insulating bricks // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2019. Vol. 16. № 1. 418.
3. Chainikova A.S., Kovaleva V.S., Zabelin D.A., et al. Gelation, phase-formation, and sintering processes in the sol-gel method of producing aluminosilicate glass-ceramic modified by refractory hafnium and zirconium oxides // *Glass and Ceramic*. 2019. Vol. 76. P. 203-209.
4. Semchenko G.D., Opryshko I.N., Goncharenko Y.N., et al. Mechanochemical synthesis of mullite // *Glass and Ceramics*. 1999. Vol. 56. № 11-12. 393.
5. Yang G., Park S.J. Conventional and microwave hydrothermal synthesis and application of functional materials: a review // *Materials*. 2019. Vol. 12. № 7. 1177.
6. Liu G.H., Li J.T., Chen K.X. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 39. № 90. P. 90-102.
7. Pazniak A., Bazhin P., Shchetinin I., et al. Dense Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45. № 2. P. 2020-2027.

### **ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО (Zr<sub>0.82-x</sub>Hf<sub>x</sub>Y<sub>0.17</sub>Eu<sub>0.01</sub>)O<sub>1.91</sub>**

Шакирова А.А., Дементьева Е.В., Попова Т.Б., Лихачев А.И., Яговкина М.А.,

Бураков Б.Е., Заморянская М.В.

*ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*

azaliya.s@inbox.ru

Важной практической задачей является разработка детекторов ионизирующего излучения (сцинтилляторов) с высокой радиационной, химической и механической стойкостью, что позволяет использовать их в экстремальных условиях. Радиационно-стойкие сцинтилляторы используются в таких областях как промышленная дозиметрия, медицина, геология и наука [1]. Кубический диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, обладает всеми перечисленными свойствами [2]. Для активации оксидных матриц часто используют ионы трехвалентного европия Eu<sup>3+</sup> [3]. Eu<sup>3+</sup> обладает яркой люминесценцией в красной области спектра, также в данном материале играет роль люминесцентного зонда [4]. Однако, диоксид циркония прозрачен для нейтронов, что может привести к значительной потере энергии при детектировании высокоэнергетического излучения. Добавление химического аналога циркония – гафния – позволит получить материал, способный поглощать нейтроны и обладающий высокой радиационной стойкостью [5].

Основной задачей работы являлось исследование влияния содержания гафния на катодолуминесцентные свойства (Zr<sub>0.82-x</sub>Hf<sub>x</sub>Y<sub>0.17</sub>Eu<sub>0.01</sub>)O<sub>1.91</sub>. В ходе работы была исследована концентрационная серия образцов керамики на основе кубического диоксида циркония с различным содержанием гафния (форм. ед. x=0, 0.2, 0.41, 0.62 и 0.82).

В ходе работы был получен элементный состав образцов, исследованы размеры зерен керамики, спектры катодолуминесценции (КЛ) и кинетика затухания интенсивности люминесценции перехода европия <sup>5</sup>D<sub>0</sub>-<sup>7</sup>F<sub>1</sub>. Анализ элементного состава показал, что содержание элементов соответствует запланированному, образцы однородны по составу. Результаты исследования керамики в режиме ДОРЭ показали, что размеры зерен, из которых состоят образцы составляют примерно 2-6 мкм. Исследования методом РФА показали, что керамика стабилизирована в кубической фазе. Полученные спектры КЛ показали, что увеличение содержания гафния не влияет на положение и количество наблюдаемых полос в спектре люминесценции. Исследования кинетики затухания не продемонстрировали явной зависимости времени затухания и вклада экспонент от содержания гафния не было обнаружено.

Содержания гафния явным образом не влияет на расщепление и сдвиг полос люминесценции, времена затухания КЛ европия и вклад экспонент, описывающих длинные и более короткие времена затухания. Замена циркония на гафний не ухудшает люминесцентных свойств керамики.

1. Gektin A., Korzhik M. Inorganic scintillators for detector systems // Berlin: Springer. 2017. С. 20-77.
2. Yuan K. et al. Electrospun mesoporous zirconia ceramic fibers for catalyst supporting applications // Ceramics International. 2018. Т. 44. №. 1. С. 282-289.
3. Binnemans K. Interpretation of europium (III) spectra // Coordination Chemistry Reviews. 2015. Т. 295. С. 1-45.
4. Кравец В. А. и др.  $\text{Eu}^{3+}$  как люминесцентный зонд для исследования структуры  $\text{R}_2\text{O}_3$ -материалов (R–Y, Eu и Gd) // Оптика и спектроскопия. 2018. Т. 125. №. 2. С. 180-186.
5. Yu H. et al. Single crystal growth and luminescent properties of YSH: Eu scintillator by optical floating zone method // Chemical Physics Letters. 2020. Т. 738. С. 136916.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда 23-23-00465.*

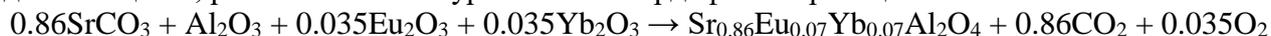
### **ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В $\text{Sr}_{0.86}\text{Eu}_{0.07}\text{Yb}_{0.07}\text{Al}_2\text{O}_4$ , ПОЛУЧЕННОМ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ СИНТЕЗА**

Шарафиева С.Е., Щерба Т.О., Федорова А.В.  
*Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*  
sharafieva.sofia@gmail.com

Алюминат стронция привлекает значительный научный интерес на протяжении последних десятилетий, что связано с особенностями его кристаллического строения. Возможности гомо- и гетеровалентного допирования алюмината стронция открывают новые перспективы для создания материалов с уникальными свойствами и разнообразными приложениями. Так,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  допированный европием, является люминофором, который испускает ярко-красный свет при возбуждении ультрафиолетовым излучением, что позволяет использовать его в светодиодных источниках света, индикаторах и флуоресцентных маркерах [1]. Допирование алюмината стронция диспрозием позволяет получить люминофоры с высокой длительностью послесвечения [2]. Предполагается, что при допировании материала сразу двумя редкоземельными элементами можно получать интересные сочетания свойств.

Стабильность и структурные особенности сложных оксидов существенно зависят от выбранного синтетического подхода и условий термической обработки шихты. В работе исследуется фазообразование и возможность стабилизации структуры алюмината стронция при допировании его атомами европия и иттербия состава  $\text{Sr}_{0.86}\text{Eu}_{0.07}\text{Yb}_{0.07}\text{Al}_2\text{O}_4$ . Синтез образцов осуществлялся тремя методами: керамическим, методом глицин-нитратного горения и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрическим анализом.

Согласно методике стандартного твердофазного синтеза, стехиометрические количества исходных веществ, рассчитанные по уравнению твердофазной реакции



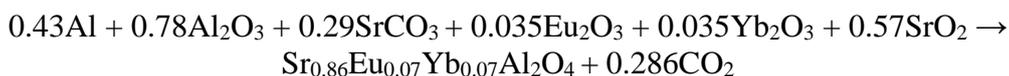
гомогенизировались в агатовой ступке в течение 1,5 часов. После этого полученная смесь таблетировалась с помощью пресс-формы из органического стекла. Термическая обработка образцов осуществлялась при различных температурах с контролем фазового состава методом рентгенофазового анализа. Итоговое прокаливание шихты осуществлялось в высокотемпературной печи при температуре 1450 °С. Финальная температура прокаливания была установлена методами рентгенофазового анализа и термогравиметрическим анализом образцов.

Процесс глицин-нитратного горения может быть представлен уравнением реакции:



Нитраты соответствующих металлов растворялись в минимальном количестве воды при нагревании на электрической плитке. По мере испарения растворителя и при дальнейшем нагревании смесь самовоспламенялась. Так как полученный продукт содержит сажу, смесь прокалили в муфельной печи при 800 °С с последующим высокотемпературным прокаливанием.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза осуществляли согласно уравнению твердофазной реакции:



Для проведения синтеза использовали мелкодисперсный порошок алюминия. Пероксид стронция был получен в лабораторных условиях и идентифицирован методом рентгенофазового анализа. Согласно методике синтеза, стехиометрические количества исходных веществ гомогенизировались в течение 30 минут в агатовой ступке. После этого полученная смесь спрессовывалась в таблетки при помощи пресс-формы из органического стекла. Инициирование СВС-процесса осуществлялось путем изотермической выдержки шихты при температуре 500 °С при атмосферном давлении. Далее смесь прокаливалась при различных температурах с проведением фазового контроля на разных стадиях прокаливания.

Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что при использовании выбранных методов синтеза и условиях термической обработки стабилизируется кристаллическая фаза моноклинного  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . При этом во всех образцах установлен факт фазового расслоения, который может быть связан как со сложностью химического состава образца, так и с условиями термической обработки. Методом рентгенофазового анализа установлено, что фазовый состав образцов изменяется при увеличении температуры и времени прокаливания шихты и перестает изменяться после прокаливания при температуре 1450 °С. При этом использование глицин-нитратного метода синтеза позволяет сократить время высокотемпературной обработки. Образцы, полученные при оптимальных условиях термической обработки, содержат в качестве дополнительных фаз кристаллические фазы тетрагональных модификаций  $\text{Eu}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$  и  $\text{SrEuAlO}_4$ .

1. Anesh M.P. и др. Developments in  $\text{Eu}^{+2}$  - Doped Strontium Aluminate and Polymer/Strontium Aluminate Composite // *Advances in Polymer Technology*. 2014. Т. 33. № S1.
2. Katsumata T. и др. Characteristics of Strontium Aluminate Crystals Used for Long-Duration Phosphors // *Journal of the American Ceramic Society*. 2005. Т. 81. №2. С. 413–416.

*Автор выражает благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Геомодель» за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## **ПОГЛОЩЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА**

**Шешковас А.Ж.<sup>1,2</sup>, Веселовская Ж.В.<sup>1</sup>, Лащинская З.Н.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Борескова, СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*  
sheshkovas@catalysis.ru

В последние годы исследованиям по улавливанию углекислого газа и сокращению углеродного следа в целом уделяется большое внимание. Такой интерес в первую очередь связан с увеличением потребления углеродного сырья и, как следствие, увеличением концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере, что негативно сказывается на окружающей среде и здоровье человека.

В настоящее время существует множество сорбентов для улавливания  $\text{CO}_2$ , но все они имеют недостатки, такие как высокая летучесть, высокие температуры регенерации и/или низкая способность к поглощению  $\text{CO}_2$ . В данной работе мы рассматриваем материал, лишенный этих недостатков, на основе полимерной структуры, а именно гиперразветвленного полиэтиленimina (ПЭИ). Это вещество способно химически связывать  $\text{CO}_2$  посредством взаимодействия с аминогруппами, однако в чистом виде его использование затруднено из-за высокой вязкости, которая способствует снижению скорости поглощения  $\text{CO}_2$ . Одним из способов улучшения динамики хемосорбции является диспергирование ПЭИ в порах носителей с развитой пористой структурой.

В качестве носителей для ПЭИ ( $M_w = 800$ ) мы использовали материалы с различным химическим составом и пористой структурой: силикагели, оксиды алюминия, полимерные матрицы,

а также Si-Zr аэрогели. Целью работы было изучить зависимость характеристик поглощения CO<sub>2</sub> полученными композитными материалами от выбора носителя и массового содержания ПЭИ.

Композитные сорбенты были синтезированы путем пропитки носителя спиртовым раствором ПЭИ заданной концентрации с дальнейшим упариванием растворителя, как это было сделано в работе [1]. Затем были исследованы сорбционные и термохимические характеристики полученных композитных материалов с помощью методов термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Сорбционную ёмкость материалов определяли при T=30°C с использованием газовой смеси He и CO<sub>2</sub>, содержащей 15 об.% последнего.

Прежде всего было выявлено оптимальное содержание ПЭИ в порах носителя (силикагеля). Это значение составляет около 40 масс.% ПЭИ, что соответствует 50%-ному заполнению объема пор носителя. При более высоких значениях степени заполнения пор происходит снижение эффективности поглощения CO<sub>2</sub>, по-видимому, из-за затрудненной диффузии газа.

Далее были проведены эксперименты с композитными материалами на основе различных пористых носителей с одинаковым содержанием ПЭИ (40 масс.%). Значения сорбционных емкостей представлены в табл. 1. Было выявлено, что наиболее эффективными носителями являются коммерческий силикагель (SiO<sub>2</sub>) и аэрогель 10%ZrO<sub>2</sub>/90%SiO<sub>2</sub> (10%Zr/Si). Энтальпия сорбции CO<sub>2</sub> для изученных композитных сорбентов на основе ПЭИ составила от 82 до 108 кДж/моль, что характерно для аминоксодержащих хемосорбентов CO<sub>2</sub>. Установлено, что сорбционная емкость коррелирует с долей свободного объема пор в композите (по данным низкотемпературной азотной порометрии). Материалы с высокой долей свободного объема пор демонстрируют оптимальное распределение активного компонента в поровом пространстве, что позволяет получить высокие значения сорбционной емкости. Основываясь на полученных результатах, мы можем предположить, что эффективность использования активного компонента (ПЭИ) зависит как от пористой структуры носителя, так и от химического состава его поверхности.

Затем была исследована зависимость сорбционных характеристик материалов от размера пор силикагелей (4,7-17,8 нм). Показано, что эффективная ёмкость по CO<sub>2</sub> находится в диапазоне от 223,6 до 239,6 мг (CO<sub>2</sub>)/г (ПЭИ) и практически никак не зависит от размера пор носителя.

Самый перспективный из образцов (40%ПЭИ/SiO<sub>2</sub>) мы испытали в последовательных сорбционных циклах «сорбция (30°C)/регенерация (100°C)». Показано, что за 12 циклов сорбционная емкость падает всего на 1% относительно начального значения. Зная тепловые характеристики материала и сорбционную емкость, мы оценили потребление тепловой энергии в цикле – 3,5 ГДж/т(CO<sub>2</sub>). Данное значение можно ещё понизить, если оптимизировать временные и температурные параметры цикла. Можно заключить, что данный материал является перспективным для улавливания CO<sub>2</sub> из газовых смесей.

Таблица 1. Характеристики сорбентов (содержание ПЭИ 40 масс.%)

Название	Носитель			Композит «40 масс.% ПЭИ/носитель»	
	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	D̄ <sub>пор</sub> , нм	Доля свободного объема пор, %	Сорбционная ёмкость, мг(CO <sub>2</sub> )/г
SiO <sub>2</sub>	1,12	256	17,5	46	80,3
3%Zr-Si	2,38	903	10,5	7	18,8
6%Zr-Si	2,43	795	12,1	17	29,7
10%Zr-Si*	1,43	407	14,1	55	100,0
90%Zr-Si	1,27	292	17,3	25	22,5

\*Не прокалён при 600°C

1. Sheshkovas A.Z., Veselovskaya J.V., Rogov V.A., Kozlov D.V. Thermochemical study of CO<sub>2</sub> capture by mesoporous silica gel loaded with the amino acid ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium glycinate // Microporous and Mesoporous Materials. 2022. V.341. 112113:1-9.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-10080, <https://rscf.ru/en/project/23-23-10080/>.*

**НОВЫЙ «АНТИЦЕОЛИТ»  $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$**

**Шорец О.Ю., Бубнова Р.С., Шаблинский А.П.**

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

*olga\_frooze@rambler.ru*

Сочетание богатой кристаллохимии и превосходных оптических свойств делает бораты важным и перспективным семейством материалов. Щёлочноземельные и редкоземельные бораты также представляют интерес как люминесцентные материалы технического назначения [1-3]. Разработки на их основе новых матриц, включающих редкоземельные ионы, позволяют создавать люминесцентно-активные материалы за счет изоморфного замещения.

Методом кристаллизации из расплава в данной работе синтезированы новые люминофоры  $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{V}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ . Кристаллические структуры твердых растворов  $\text{Ba}_3(\text{Sr}_{3-1,5x}\text{Eu}_x)\text{V}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0,03, 0,06, 0,15, 0,20, 0,25$ ) уточнены по данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кристаллические структуры люминофоров  $\text{Ba}_3(\text{Sr}_{3-1,5x}\text{Eu}_x)\text{V}_4\text{O}_{12}$  могут быть описаны в терминах катионной подрешетки и принадлежат к «антицеолитному» семейству боратов. Их катионный каркас построен из атомов Ba и Sr. Ионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают внекаркасную катионную позицию Sr(1) в люминофорах  $\text{Ba}_3(\text{Sr}_{3-1,5x}\text{Eu}_x)\text{V}_4\text{O}_{12}$  ( $x = 0,01-0,20$ ). Борат  $\text{Ba}_3\text{Sr}_{2,625}\text{Eu}_{0,25}\text{V}_4\text{O}_{12}$  кристаллизуется в новом структурном типе ( $I4/mcm$ ,  $a = 13,132(3)$ ,  $c = 14,633(4)$  Å,  $V = 2523,5(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R_1=0,067$ ). В эмиссионных спектрах  $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{V}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  наблюдаются характерные линии, относящиеся к внутриконтинуальным  $4f-4f$ -переходам ионов  $\text{Eu}^{3+}$ .  $\text{Ba}_3\text{Sr}_{2,7}\text{Eu}_{0,20}\text{V}_4\text{O}_{12}$  демонстрирует наибольшую интенсивность люминесценции среди твердых растворов  $\text{Ba}_3(\text{Sr}_{3-1,5x}\text{Eu}_x)\text{V}_4\text{O}_{12}$ . Увеличение содержания  $\text{Eu}^{3+}$  приводит к постепенному изменению цветности от светло-красной к оранжево-красной/красной. Можно сделать вывод, что  $\text{Ba}_3\text{Sr}_3\text{V}_4\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$  является перспективным красным люминофором.

1. Guo J. R., Huang X., Chen Q., et al. Pechini sol-gel synthesis of  $\text{La}_2\text{CaB}_8\text{O}_{16}:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor and its photoluminescence spectral properties // J. Lumin. 2019 V. 206. P. 15–20.

2. Hermus M., Phan P.C., Duke A.C., Brgoch J. Tunable optical properties and increased thermal quenching in the blue-emitting phosphor series:  $\text{Ba}_2(\text{Y}_{1-x}\text{Lu}_x)_5\text{B}_5\text{O}_{17}:\text{Ce}^{3+}$  ( $x = 0-1$ ) // Chem. Mater. 2017. Vol. 29. P. 5267–5275.

3. Yang L., Wan Y., Huang Y., et al. Development of  $\text{YK}_3\text{B}_6\text{O}_{12}:\text{RE}$  ( $\text{RE} = \text{Eu}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Ce}^{3+}$ ) tricolor phosphors under near-UV light excitation // J. Alloy. Comp. 2016. V. 684. P. 40–46.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-23-01133).*

**ПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ С ГРАДИЕНТНОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЗАСЫПКИ СМЕСЕЙ ПОРОШКОВ КАРБИДА ТИТАНА С ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕМ**

**Шустов В.С., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б.**

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия*

*vshscience@mail.ru*

Со временем фильтры могут подвергаться механическому и коррозионному износу, что может привести к изменению характеристик, таких как гидравлическое сопротивление или размер пор. Поэтому выбор правильного материала для фильтра является ключевым фактором для обеспечения его надежности и продолжительного срока службы. Высокая температура плавления около 3200 °С, сохранение прочностных характеристик до температур порядка 1200 °С, высокая твердость и химическая стойкость обеспечивают долговечность материала из карбида титана в процессах фильтрации агрессивных сред [1].

Целью работы являлось получение высокопористого материала со слоистой структурой из нанопорошка карбида титана, исследование морфологии полученной пористой структуры и проницаемости материала.

Формирование градиентной (слоистой) пористой структуры в материале проводили методом

последней засыпки смесей карбида титана с порообразователем. Были подготовлены четыре смеси, содержащие 20 об.% нанопорошка карбида титана с размером частиц 50-70 нм и 80 об% микронного порошка бикарбоната аммония в качестве порообразователя. Размер частиц порошка порообразователя для каждой из смеси варьировалась и находилась в диапазонах 40-50, 64-100, 140-200 и 200-250 мкм. Засыпку смесей осуществляли в два равных по массе слоя. С целью создания крупнопористого материала, который будет являться основой, обеспечивающей прочность и проницаемость, во всей серии образцов первый слой формировался из смеси с самым крупным из выбранных порошков порообразователя – с размером частиц от 200 до 250 мкм. Второй слой порошковой смеси, содержащий порообразователь с размером частиц в одном из трёх оставшихся диапазонов, засыпали поверх первого слоя. После этого производили одноосное одностороннее прессование двухслойной засыпки при давлении 300 МПа. Окончательное формирование материала с градиентной пористой структурой происходило на стадии спекания 1300 °С в вакууме не хуже  $10^{-2}$  Па.

Морфологию поверхности излома полученных пористых материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Helios Nanolab 650 в режиме вторичных электронов. На рис. 1 представлены фотографии границы между слоями в полученных материалах. Отчетливо видны области с порами различных размеров, сформированных при термическом разложении бикарбоната аммония. По результатам электронной микроскопии установлено, что поры по всему объёму материалов имеют окна, соединяющие их с соседними порами. В области с более мелкими порами стенки между порами имеют значительно меньшие размеры, которые, по-видимому, в процессе термообработки на стадии выжигания порообразователя могли разрушаться. В результате формировались области с порами, соединенных не только окнами, но и порами, между которыми отсутствовал материал.

Исследование проницаемости полученных образцов материала показало, что при использовании порообразователя с размером частиц 40-50 мкм в одном из слоев материала поток жидкости через образец увеличивается по сравнению с образцами, в которых использовался только порообразователь с размерами частиц 200-250 мкм. Результаты измерения проницаемости исследуемых материалов представлены в таблице 1.

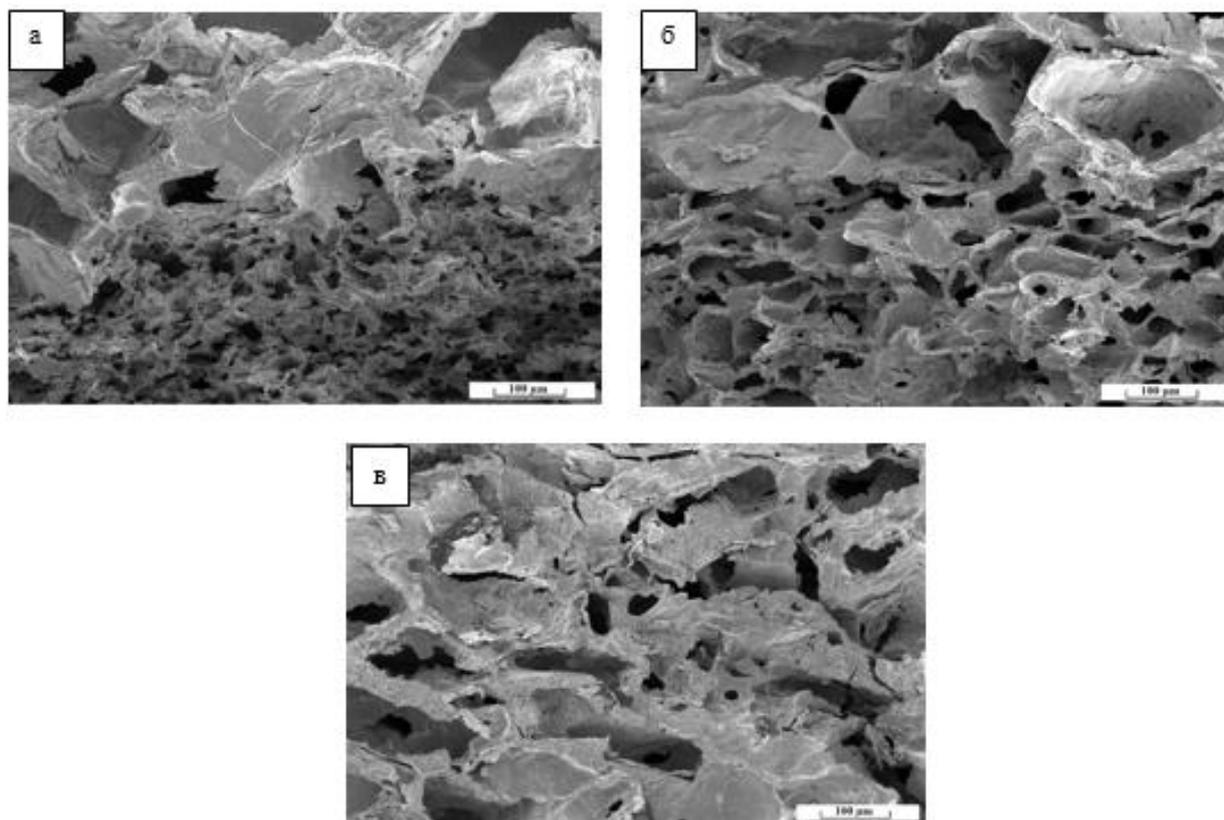


Рисунок 1 – РЭМ-изображение излома образцов спеченного материала, в которых использовался порообразователь с размером частиц: а) 40-50 мкм, б) 64-100 мкм, в) 140-200 мкм

Таблица 1. Проницаемость материалов на основе карбида титана с градиентной структурой.

Размер частиц порообразователя в смеси, используемой для получения второго слоя, мкм	40-50	64-100	140-200	200-250
Проницаемость, $10^{-12}$ м <sup>2</sup>	7,2	6,9	6,3	6,1

1. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 216 с.

*Исследование выполнено за счёт гранта РНФ № 22-29-00748 «Создание проницаемых материалов на основе нанопорошков карбида титана с градиентной пористой структурой методами порошковой металлургии» (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).*

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО САМАРИЕМ

Щерба Т.О., Шарафиева С.Е., Федорова А.В.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st107825@student.spbu.ru*

В настоящее время не угасает интерес к применению фотокатализаторов на основе диоксида титана. Это актуально, ведь известно сравнительно немного веществ, обладающих схожим набором свойств и при том настолько же нетоксичных, как диоксид титана.

В работе исследуются образцы диоксида титана, допированного ионами самария в концентрации 10, 20 и 30 мол. %, состава  $Ti_{1-x}Sm_xO_2$ .

Для получения образцов  $Ti_{1-x}Sm_xO_2$  использовался золь-гель метод. Исходя из тетрахлорида титана и оксида самария как источника атомов допанта, в изопропиловом спирте был осаждён гидратированный диоксид титана. Гель оставляли на нагревательной поверхности при температуре 50-60 °С в течение 2-4 дней. Полученный ультрадисперсный осадок промывали от остатков растворителя и примесей, отделяли декантацией и центрифугированием. После цикла очистки каждый из образцов подвергался прокаливанию в муфельной печи в течение 2 дней при температуре 300 °С.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, сканирующей электронной микроскопии.

Исследование фазового состава полученных образцов показало, что при выбранных условиях осаждения и термической обработки диоксида титана, допированного ионами самария, происходит образование однофазных систем. Для каждого из полученных образцов наблюдается стабилизация полиморфной модификации рутил. Дополнительных дифракционных максимумов, соответствующих примесным фазам не обнаружено.

Для определения содержания атомов самария в полученных образцах использовали рентгенофлуоресцентный спектральный анализ, проведённый по методу внешнего стандарта в матрице коммерческого  $TiO_2$ . Содержание ионов самария достигло максимального значения 0.524 мол. %.

На изображениях поверхности исследуемых образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, наблюдаются кристаллиты разной формы, размер которых варьируется в диапазоне 7.5-12.1 мкм.

По спектрам диффузного отражения образцов с помощью построения Тауца была проведена оценка значения ширины запрещённой зоны. Максимум сдвига в сторону видимой области спектра составил  $E_g = (2.76 \pm 0.01)$  эВ.

*Автор выражает благодарность Научному парку Санкт-Петербургского государственного университета за помощь в идентификации и исследовании полученных образцов.*

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ  
НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ

Эльшербини С.М.Э., Бойко А.А.

Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого, Гомель, Беларусь

В настоящее время проводится поиск и исследуется применение эффективных методов утилизации отходов, особенно способы удаления фенолов, ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов из сточных вод [1].

Целью проводимых исследований являлась разработка технологических приемов получения компонентных металлооксидных систем в виде микропорошков, формируемых на основе высокопористых MgO-ксерогелей, содержащих восстановленную металлов в рентгеноаморфном состоянии. В ходе проведенных исследований были изучены сорбционные свойства синтезированных ксерогельных заготовок.

Применение микропорошков металлов в технологических процессах спекания керамических изделий известно достаточно давно и эффективно применяется при создании металлокерамики и нитридсодержащих керамических материалов [2]. С другой стороны, свойства металлооксидных материалов, получаемых на основе оксида кремния и содержащих наночастицы восстановленных металлов, достаточно эффективно используется в биомедицинских исследованиях и терапии ряда заболеваний (в том числе и онкологических) - с помощью применения механизма целевой доставки биологически активных препаратов через барьерные системы защиты организма [3]. В нашем случае, с применением золь-гель метода был проведен контролируемый синтез наночастиц восстановленных металлов в структуре чистых высокопористых MgO-матриц [4]. Таким образом, осуществлялось формирование композиционных материалов состава  $MgO:SiO_2:ZnO:Y_2O_3:Fe_2O$  и  $MgO:SiO_2:ZnO:Y_2O_3:Fe_2O:BaO$ , которые получались в виде ксерогельных заготовок, переводимых в дальнейшем путем размолла в состояние высокодисперсных микропорошков. Особенности локализации фазы металла на поверхности химически инертной диэлектрической матрицы (а -  $MgO:ZnO:Y_2O_3:Fe_2O$  и б -  $MgO:ZnO:Y_2O_3:Fe_2O:BaO$ ) представлены на рисунке 1.

Из анализа рисунка видна рыхлая структура полученного ксерогеля, при этом наблюдается четко выраженная глобулярная структура пластинчатого вида, глобулы сформированы агрегатами, состоящими из частиц, имеющих достаточно широкий интервал распределения по размерам первичных зерен (от 114 до 377 нм).

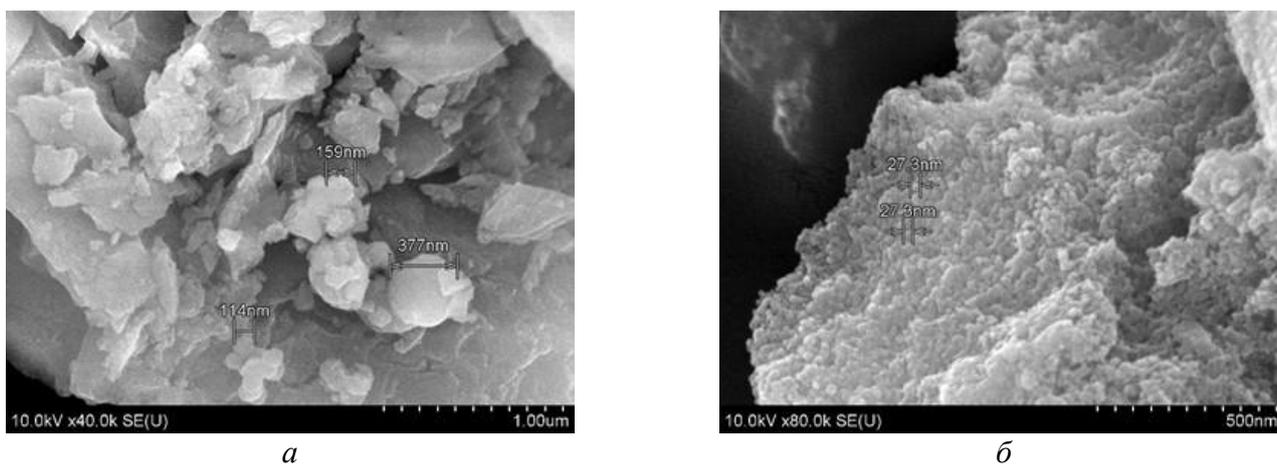


Рисунок 1 – СЭМ-изображение для микропорошка ксерогеля сформированного на основе золя из водной дисперсии MgO, Ксерогель был обработан на воздухе при  $T=700$  °C в течение 1 ч

Элементный анализ, проведенный методом EDX (EDS) показал, что синтезированный микропорошок состоит из (ат. %): а) O - 65,57; Mg - 30,94; Si - 2,49; Zn - 1,70; Fe - 1,17; Y - 1,76; б) O - 56,80; Mg - 16,37; Si - 11,81; Ba - 6,94; Zn - 1,13; Fe - 2,25; Y - 1,29. Видно, что цинк, иттрий, железо и барий распределяется по поверхности основной матрицы в виде неупорядоченной «сетчатой» структуры, что может положительно влиять на предполагаемые каталитические свойства синтезированных материалов.

В данной работе изучены структурные и сорбционные свойства формируемых ксерогелей.

Показана возможность их применения в качестве материалов, применяемых для сбора нефтепродуктов.

1. Pavlov A.V., Vasilyeva J.V. Investigation of sorbents of oil and oil products for the elimination of emergency oil spills in the seas of the arctic region // Regional environmental issues. 2019. № 5. p. 89-94.

2. Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А., Аль-Шаамири Хамдан А.С. Мишени  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$  ( $\text{Cu}^0$ ) для нанесения тонких пленок ионно-лучевого распыления, полученные золь-гель методом // Докл. нац. акад. наук Беларуси. 2022. Т. 66. № 3. С. 348–355.

3. Аль-Камали М.Ф.С.Х., Алексеенко А.А., Титенков О.А. Структурообразование  $\text{SiO}_2$  - ксерогелей, содержащих соединения меди различного фазового состава - Structure formation of  $\text{SiO}_2$ -xerogels containing copper compounds of different phase composition // Проблемы физики, математики и техники. Сер.: Физика. 2020. № 3 (44). С. 7-12.

4. Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А., Эльшербини С.М.Э. Композиционные материалы на основе оксида магния для сорбции нефтепродуктов, полученные золь-гель методом // Вестник ГГТУ им. П.О.Сухого. 2023. №3. С.28-35.

## **ПРЕДСКАЗАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ МАТРИЦ КУЛОНА МЕТОДОМ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ**

Юнусов М.Б.<sup>1</sup>, Хуснутдинов Р.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

<sup>2</sup>Удмуртский федеральный научный центр УрО РАН, Ижевск, Россия

mukhammadbek@mail.ru

Важным этапом в исследовании материалов или прогнозировании новых материалов с заданными свойствами методами компьютерного моделирования является расчет энергетических параметров. К настоящему времени успешно применяются численные квантовомеханические методы, основанные на приближенных решениях уравнения Шредингера, среди которых можно отметить полуэмпирические и первопринципные методы. Данные методы позволяют на основе координат частиц  $R_i$  их зарядов  $Z_i$  рассчитать энергетические характеристики  $E$  многоатомных систем:

$$R_i, Z_i \rightarrow \text{Quantum Mechanical} \rightarrow E \quad (1)$$

Первопринципные численные методы возможно применять только при достаточном объеме вычислительных ресурсов, к тому же данные методы характеризуются длительным временем расчетов. Комбинирование квантовомеханических подходов и методов машинного обучения могут стать более эффективным инструментом в современном материаловедении. Используя соответствия между известными параметрами, например, координатами атомов  $R_i$ , зарядами атомов  $Z_i$  и энергетическими характеристиками  $E$  для исходного набора химических соединений, можно обучить модель для нахождения закономерности между указанными параметрами. Затем, используя данные закономерности, для другого набора химических соединений можно спрогнозировать значения недостающих параметров, например, энергетических характеристик  $E$ :

$$R_i, Z_i \rightarrow \text{Machine Learning} \rightarrow E \quad (2)$$

В представленной развивается метод, продемонстрированный в работах [1, 2], и позволяющий прогнозировать энергетические параметры молекул с помощью полносвязной нейронной сети на основе координат  $R_i$  и зарядов атомов  $Z_i$ , образующих молекулу. В качестве параметра для обучения модели нейронной сети выбрана энергия атомизации  $E_{at}$  - энергия, которую необходимо затратить для расщепления молекулы на отдельные атомы. В качестве данных по конфигурациям и энергетическим характеристикам молекул, применяемых для обучения, использован набор данных QM7 [1] – база данных из 7165 молекул, состоящих из элементов H, C, N, O, S и включающих не более 23 атомов. В качестве входных данных нейронной сети используются координаты и заряды атомов, представленные в виде матрицы Кулона (рис. 1). Элементы матрицы Кулона вычисляются, согласно выражениям:

$$C_{ii} = \frac{Z_i^{2.4}}{2}, \quad C_{ik} = \frac{Z_i Z_k}{|R_i - R_k|} \quad (3)$$

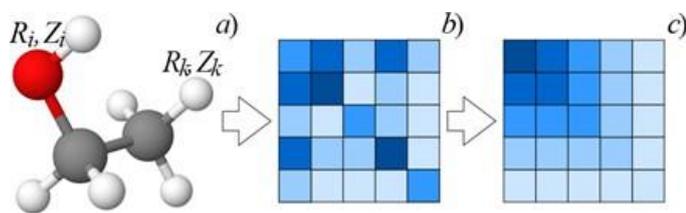


Рисунок 1 – Представление данных о конфигурации молекулы в виде сортированной матрицы Кулона

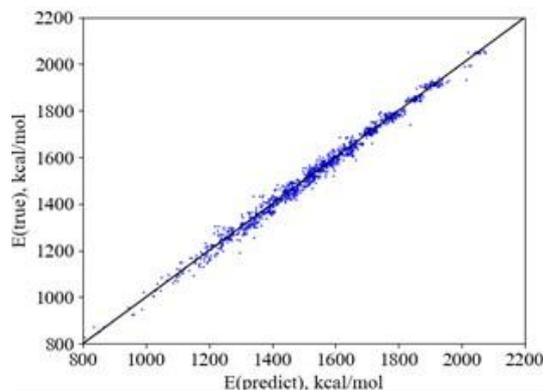


Рисунок 2 – Отклонение предсказанных энергий атомизации молекул  $E_{at}$  от расчетных значений

В наборе данных QM7 энергии атомизации молекул рассчитаны методом функционала плотности с использованием гибридного функционала PBE0 и распределены в диапазоне  $E_{at} \in [-405; -2192]$  ккал/моль.

Используемая в данной работе модель нейронной сети представляет собой полносвязный перцептрон. Количество скрытых слоев варьируется от 1 до 5, количество нейронов в скрытых слоях варьируется от 23 до 529, что соответствует максимальному размеру матрицы Кулона. Выходной слой содержит 1 нейрон, величина сигнала которого характеризует предсказанную энергию атомизации. Входной слой содержит  $23 \times 23 = 529$  нейронов, каждый из которых соответствует определенной ячейке в матрице Кулона. Активация каждого последующего слоя определяется функцией ReLu, для минимизации ошибки используется метод градиентного спуска по алгоритму Adam и комбинация ошибок MAE + MSE.

Результаты прогнозирования энергии атомизации представлены на рис. 2. Наиболее эффективной является модель, включающая 5 скрытых слоев по 529 нейронов, которая, при предсказании энергии атомизации продемонстрировала среднюю абсолютную ошибку 8.03 ккал/моль, что соответствует 0.5 % от средней энергии атомизации молекул в представленном наборе QM7. Таким образом применение методов машинного обучения для предсказания энергетических характеристики за счет Таким образом, методы машинного обучения способны выявлять закономерности между параметрами молекулярных систем, могут быть использованы для мгновенного прогнозирования в задачах современного материаловедения.

1. Rupp M. et al. Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning //Physical review letters. – 2012. – Т. 108. – №. 5. – С. 058301.

2. Montavon G. et al. Learning invariant representations of molecules for atomization energy prediction //Advances in neural information processing systems. – 2012. – Т. 25.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда  
 (проект № 22-22-00508).*

**Функциональные  
покрытия  
и тонкие пленки**



**ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ ВНУТРЕННИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ  
ГАЗОПРОВОДОВ**

Азаров В.А., Пряхин Е.И.

*Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия*

s225040@stud.spmi.ru

Развитие топливно-энергетического комплекса связано с целым комплексом сопутствующих задач [1]. Одной из них является повышение эффективности работы газотранспортных систем.

Для снижения энергопотерь при транспортировке природного газа и защиты внутренней стенки трубопровода от коррозии используются гладкостные полимерные покрытия [2]. Для этого на настоящее время наибольшее применение получили эпоксидные покрытия [3], хотя не во всех вариантах транспортировки по трубопроводам природного газа из новых месторождений эпоксидные покрытия позволяют обеспечивать требуемую эффективность. В этой связи могут рассматриваться другие варианты перспективных покрытий, но для их применения важно определиться с решением задачи по увеличению адгезионной связи между перспективными полимерными покрытиями и стальной подложкой.

В качестве эффективных вариантов решения данной задачи может использоваться предварительная обработка поверхности и нанесение промежуточных адгезионных слоёв. В целом, получение в определённой мере шероховатой и рельефной поверхности положительно сказывается на прочности адгезионной связи стальной подложки и финишного покрытия.

Экспериментально установлено, что применение предварительной лазерной обработки позволяет увеличить адгезию покрытия к стальной подложке [4]. В общем случае предварительная лазерная обработка приводит к формированию определённого рельефа и величины шероховатости поверхности в зависимости от выбранного режима обработки.

Вторым способом увеличения адгезионных характеристик подложки является применение дополнительных адгезионных слоёв. На данный момент один из самых распространённых методов модификации стальной поверхности является фосфатирование. Данный процесс позволяет получать фосфатные покрытия на поверхности металла, которые состоят из достаточно мелких кристаллов и создают развитую шероховатую структуру на поверхности обрабатываемого изделия. Кроме того, фосфатный слой обладает способностью впитывать и адсорбировать на себе различные наносимые покрытия [5].

Для проведения исследования по предварительной подготовке и нанесению адгезионного слоя были изготовлены пластины из стали Ст3.

Предварительно эмпирически были подобраны режимы обработки на лазере Мини Маркер 2 (характеристики режимов представлены в таблице 1).

Фосфатирующими были выбраны следующие известные составы:

Состав 1: Мажеф (соль: марганец, железо, фосфор) (25 г/л),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (35 г/л), NaF (7 г/л);

Состав 2: Мажеф (соль: марганец, железо, фосфор) (45 г/л),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (65 г/л),  $NaNO_3$  (3 г/л);

Состав 3:  $H_3PO_4$  (40 г/л),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (200 г/л),  $Na_2SO_4$  (8 г/л), ZnO (15 г/л).

Фосфатирование предварительно обработанных на лазере при выбранных режимах и протравленных образцов производилось в химической ванне объёмом 1 л при температуре 20 °С.

Результаты полученной (по среднему арифметическому трёх измерений) шероховатости образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты исследования.

	Параметр Ra, мкм	Состав №1 Параметр Ra, мкм	Состав №2 Параметр Ra, мкм	Состав №3 Параметр Ra, мкм
Мощность, Вт: 18 Скорость, л/сек: 800	3,194	6,580	4,756	5,224
Мощность, Вт: 18 Скорость, л/сек: 400	4,759	7,178	3,662	4,261
Мощность, Вт: 16 Скорость, л/сек: 700	4,452	7,758	3,484	4,917
Мощность, Вт: 16 Скорость, л/сек: 400	3,666	4,853	3,833	3,547

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что среднее арифметическое отклонение профиля имеет большую тенденцию к росту при увеличении скорости проходки лазера, при этом кристаллы фосфатирующего слоя нарастают на образованный «ячеистый» рельеф.

Между тем, при уменьшении скорости проходки рельеф представляет из себя углубленные «борозды», что может быть связано с более интенсивной наплавкой металла. Уменьшение шероховатости в некоторых случаях можно объяснить тем, что фосфатирующий состав заполняет данные углубления, уменьшая при этом среднюю шероховатость поверхности.

1. Николаева А.Ю., Скобелина В.П. Интеграционные процессы в топливно-энергетическом комплексе России // Записки Горного института. 2011. Т. 191. С. 274-278

2. Luo Y., Liu Y., Zhang D.Y. Advanced progresses in nature gas pipelining applying different drag reduction/energy saving technologies: A review // Eur. J. Environ. Civ. Eng. 2015. Vol.19. № 8. P. 931-949.

3. Yang X.H. et al. Aerodynamic evaluation of an internal epoxy coating in nature gas pipeline // Prog. Org. Coatings. 2005. Vol. 54, № 1. P. 73-77.

4. Zhang K. et al. Influence of laser substrate pretreatment on anti-adhesive wear properties of WC/Co-based TiAlN coatings against AISI 316 stainless steel // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. Elsevier B.V. 2016. Vol. 57. P. 101-114.

5. Тулинов А. Б., Шубенков А.В. Влияние модифицирования поверхности на адгезионную прочность соединений металлов с композиционными материалами // Сервис в России и за рубежом. 2014. № 1(48). С. 138-144.

### **РАЗРАБОТКА ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С ГРАФЕНОМ**

Голубева Н.К.<sup>1,2</sup>, Аллахвердиева У.С.<sup>1,2</sup>, Евдокимова Е.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия;*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический Университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
uallahverdieva@mail.ru*

Действие коррозии, а также воздействие различных климатических факторов существенно снижают безопасность эксплуатации оборудования, приводя к более частому выходу его из строя. В настоящее время полимерные нанокомпозитные покрытия привлекают все больше внимания благодаря улучшенным термическим, физико-механическим и барьерным свойствам. Для улучшения эксплуатационных и антикоррозионных свойств полимерных покрытий широко применяются нанодисперсные формы углерода, например, графеновые наноструктуры. Семейство графеновых наноструктур успешно используется в различных отраслях благодаря своим рекордным прочностным, теплофизическим и электрическим характеристикам [1].

Цель данного исследования заключалась в разработке защитных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы с различным массовым содержанием графена.

В данной работе в качестве наноструктурированного наполнителя применялся малослойный графен, полученный в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из целлюлозы. В качестве основы для покрытий была использована циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000. Выбор циклоалифатической эпоксидной смолы в качестве полимерной матрицы обусловлен тем, что покрытия на её основе характеризуются высокой атмосферной устойчивостью и хорошими физико-механическими показателями (твёрдость, прочность при ударе и др.).

В ходе исследования были разработаны составы покрытий с различным массовым содержанием графена (от 1 до 10 мас. %). Было обнаружено, что все составы обладают высокой твёрдостью (больше 0,5 усл. ед.). Для разработки композиции был выбран состав, содержащий 5 мас. % графена. Также в качестве наполнителей были использованы слюда-московит (30 мас. %) и TiO<sub>2</sub> (5 мас. %). Покрытие показало высокую твёрдость (0,58 усл. ед.) и прочность при ударе (55 см). В настоящее время проводятся исследования физико-механических и антикоррозионных свойств перспективных составов.

1. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V., New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // Nanomaterials. 2022. V. 12. №4. P. 657.

**АПОПТОЗ-ИНДУЦИРУЮЩАЯ АКТИВНОСТЬ СЕРЕБРЯНЫХ НАНОЧАСТИЦ**

*Искужина Л.И., Рожин А.О.*

*Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия*

*Iskuzhina.l@yandex.ru*

Недавние исследования показали, что наночастицы серебра обладают противогрибковой, противовирусной, противовоспалительной биологической активностью, а также особенно выделяют их антибактериальные и противораковые свойства [1]. Наночастицы серебра используют в медицине, промышленных и бытовых изделиях, а также при создании новых покрытий и косметики [2]. Одним из вариантов их применения является медицинских антибактериальных покрытий [3].

В данном исследовании противораковой активности наночастиц серебра, в качестве модели, использовали клеточную линию карциномы легкого человека (A549). Наиболее экономичный, простой и безопасный метод получения наночастиц - биологический, в отличие от химических и физических методов [4], поэтому он и был использован для синтеза. Экстракт-стабилизированные наночастицы шарообразной формы, размером  $108 \pm 8,5$  нм получены в присутствии экстракта мха *Sphagnum fallax*.

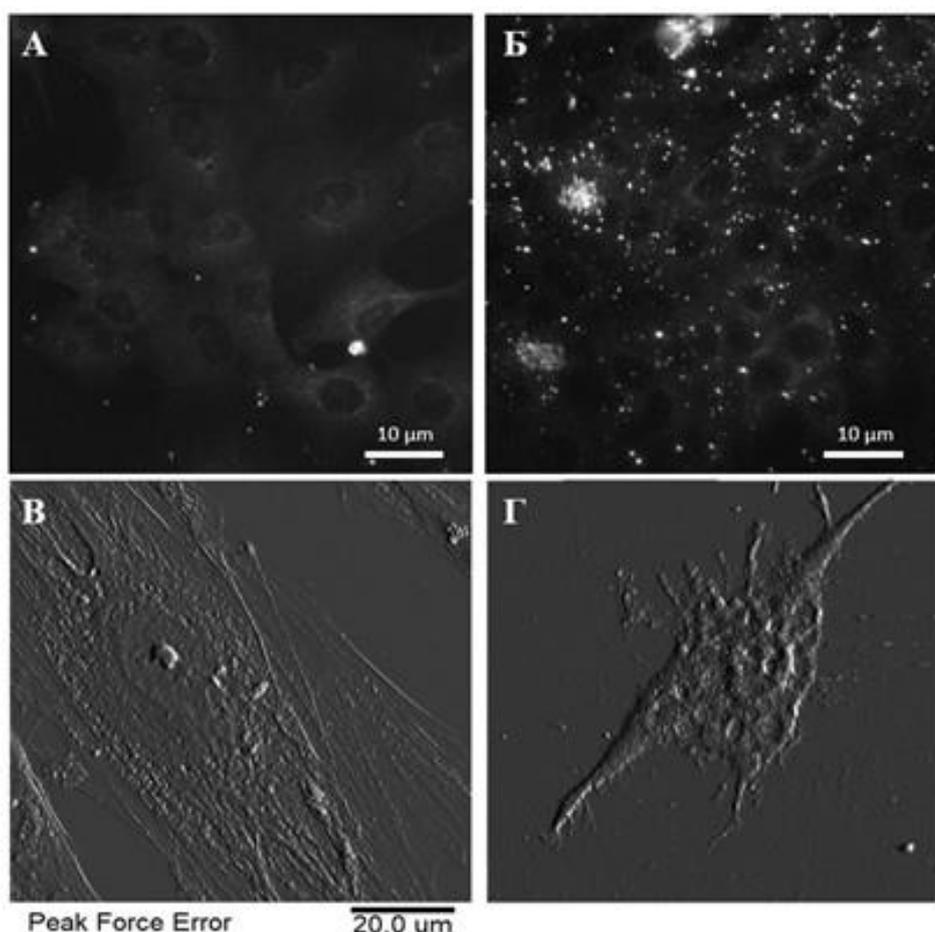


Рисунок 1 – Визуализация морфологии клеток A549 через 24 часа инкубации с наночастицами серебра с помощью темнопольной (А-Б) и атомно-силовой микроскопии (В-Г).

А, В – контроль. Б, Г – с наночастицами серебра

Использование темнопольной микроскопии позволило определить проникновение наночастиц серебра в полость клеток. Дополнительно, с помощью атомно-силовой микроскопии, была проанализирована морфология клеток: инкубация клеток A549 с наночастицами серебра приводила к нарушению роста, их округлению, потере тургора, образованию нехарактерных волокон, разрывов и утолщений мембран.

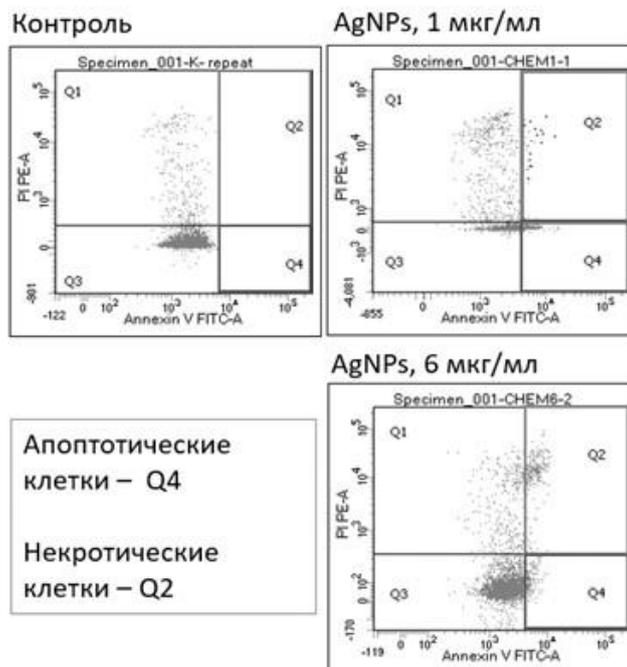


Рисунок 2 – Анализ механизма действия наночастиц серебра на клетки A549 с помощью проточной цитометрии

Проведение проточной цитометрии позволило идентифицировать механизм действия наночастиц серебра. Несмотря на то, что апоптоз, являющийся более упорядоченным процессом клеточной гибели, более благоприятен для клетки, действие наночастиц серебра, в основном, провоцирует некроз – процесс, характеризующийся более хаотичным и неуправляемым уничтожением клеток. Следовательно, серебряные наночастицы представляют собой перспективное направление для лечения рака, однако существуют ограничения, что подчеркивает важность их дальнейшего научного исследования.

1. Yesilot S., Aydin C. Silver nanoparticles; a new hope in cancer therapy? //Eastern Journal of Medicine. 2019. Т. 24. №. 1.
2. Rana A., Parmar A. S. Re-exploring silver nanoparticles and its potential applications //Nanotechnology for Environmental Engineering. 2023. Т. 8. №. 3. С. 789-804.
3. Arkas M. et al. Hydrophilic antimicrobial coatings for medical leathers from silica-dendritic polymer-silver nanoparticle composite xerogels //Textiles. 2022. Т. 2. №. 3. С. 464-485.
4. Rozhin A. et al. Biogenic silver nanoparticles: Synthesis and application as antibacterial and antifungal agents //Micromachines. 2021. Т. 12. №. 12. С. 1480.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-74-10034).*

## **ВСТРАИВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ В ПОВЕРХНОСТНЫЕ СТРУКТУРЫ БАКТЕРИИ *ALCANIVORAX BORKUMENSIS*, ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ БИОРЕМЕДИАЦИИ БУРОВЫХ ШЛАМОВ**

Ишмухаметов И.Р., Рожин А.О.

*НИЛ Центр аналитической биофотоники и инженерии клеточной поверхности Института фундаментальной медицины и биологии Казанского (Приволжского) Федерального университета, Казань, Россия*

[irishmukhametov@gmail.com](mailto:irishmukhametov@gmail.com)

Буровые шламы являются одним из наиболее опасных отходов нефтедобычи, который нуждается в эффективной переработке [1]. Они образуются в результате бурения породы и состоят из частиц перемолотого грунта, нефтепродуктов и химических компонентов, предварительно

добавляемых в буровой раствор для улучшения его свойств. Одной из технологических добавок является соль, чаще всего, хлориды [2].

Морская галофильная бактерия *Alcanivorax borkumensis* является известным нефтедеструктором [3], использование которой может стать решением проблемы загрязнения грунта нефтепродуктами в условиях засоленности. Однако для ее использования нужно подбирать условия, в которых биodeградация нефти будет максимально эффективной. К примеру, была описана иммобилизация нанотрубок галлуазита на поверхность клеток *Alcanivorax borkumensis*, причем бактерии-нефтедеструкторы сохраняли эмульгирующие и деструктивные свойства по отношению к сырой нефти и ее соединениям [4].

Целью исследования стала разработка метода повышения эффективности использования бактерии *Alcanivorax borkumensis* для очистки буровых шламов, основанного на применении галлуазита с загруженным в просвет нанотрубок доступным источником фосфора. Как было известно еще с момента открытия этой бактерии, наилучшим источником фосфора для нее является гидрофосфат натрия [5], поэтому данное вещество и использовалось для загрузки.

Методика работы. Перед загрузкой галлуазитные нанотрубки дважды промывали этанолом (70%), затем стерильной водой. При помощи ультразвуковой бани (20 минут) добивались разделения конгломератов и образования однородной дисперсии. Загрузку инициировали добавлением 1 мл 1-миллимолярного раствора гидрофосфата натрия к 100 мг промытых нанотрубок, и раствор обрабатывали ультразвуком в течение 30 с. Далее, емкости с нанотрубками галлуазита и загружаемым раствором помещали в вакуум-эксикатор на 1 ч для обеспечения загрузки исследуемого раствора в просвет нанотрубок галлуазита. Затем для удаления незагруженного раствора суспензию дважды промывали стерильной водой с последующим центрифугированием. Загруженные нанотрубки галлуазита сушили при 45 °С и измельчали до мелкого порошка. На всех этапах дзета-потенциал галлуазита в воде контролировали с помощью анализатора Malvern Zetasizer Nano ZS со стандартными U-образными ячейками (гидродинамический размер - 430 нм; дзета-потенциал - 36 мВ). Для иммобилизации их требовалось стабилизировать полиаллиламином, после чего менялся их заряд (+ 38 мВ). На поверхность бактерий наночастицы с питательным компонентом наносились путем непосредственной иммобилизации. Нанотрубки галлуазита при этом равномерно распределялись на поверхности клеточных стенок бактерий. Свежую ночную культуру *Alcanivorax borkumensis* трижды отмывали в морском бульоне Marine Broth 2216, после чего добавлялся раствор наночастиц. После 2-часовой инкубации проводилось центрифугирование и отмывка от не связавшихся с клеточными стенками бактерий наночастиц. Концентрат бактерий ( $1 \times 10^9$  КОЕ) высаживались в 24-луночные планшеты с буровыми шламами, разведенные дистиллированной водой в соотношении 1:3, по объему. Проводилось сравнение биоэмульгирующей активности в отношении нефтяного компонента, за 24, 48 и 96 часов, с помощью светлопольной (Carl Zeiss Imager) микроскопии. В качестве контрольных образцов выступали немодифицированные бактерии и бактерии с чистыми нанотрубками галлуазита.

Результаты. Эффективность добавления гидрофосфата натрия была подтверждена увеличением скорости биodeградации нефтяного компонента бурового шлама в течение всех временных промежутков, в среднем, на 27%, в сравнении с чистыми бактериями. Различия в активности бактерий в контрольных вариантах были незначительными. Таким образом, была получена улучшенная методика биodeградации буровых шламов при помощи бактерий-нефтедеструкторов со встроенными в их поверхность нанотрубками, несущими фосфорсодержащий питательный компонент.

1. Agnihotri M. et al. Environmental Impact of Drilling Fluid Waste and Its Mitigation Techniques //International Conference on Materials for Energy Storage and Conservation. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. С. 101-112.

2. Малышкин М.М., Крыса В.В. Методика определения класса опасности соленых буровых шламов // Доклады интернет-конференции «Экологические проблемы минерально-сырьевого комплекса», СПб, 2012.

3. Ibáñez A., Garrido-Chamorro S., Barreiro C. Microorganisms and Climate Change: A Not So Invisible Effect //Microbiology Research. 2023. Т. 14. №. 3. С. 918-947.

4. Коннова С.А. Формирование и характеристика гибридных систем на основе

микроорганизмов и наноматериалов: дис. канд. биол. наук. – Казань, 2018.

5. Yakimov M. M. et al. *Alcanivorax borkumensis* gen. nov., sp. nov., a new, hydrocarbon-degrading and surfactant-producing marine bacterium // *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*. 1998. Т. 48. №. 2. С. 339-348.

*Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации (проект № МК-4393.2022.1.3).*

## НАНОКОМПОЗИТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗОМ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНОК ВАКУУМНЫМИ МЕТОДАМИ

Марван Фархан Саиф хассан Аль-Камали

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет*

*им. П.О. Сухого», Гомель, Беларусь*

marwan\_ye2@gstu.by, marwan.ye2@mail.com

Интересные свойства многофункциональных гибридных композиционных материалов на основе оксидов переходных металлов представляют повышенный интерес в силу особых свойств, таких как электрические, каталитические, магнитные, оптические, и структурной стабильности [1-2]. Комбинированные особенности многофункциональных композитов в едином материале сделали их желательными для многочисленных промышленных применений. Поскольку сложная структура композита позволяет аккумулировать высокие плотности энергии, то такие материалы перспективны для преобразования и хранения энергии. Поддержание высокой степени плотности и сохранение первоначального размера частиц и химического состава, высокой степени однородности состава покрытия, является одной из основных предпосылок для использования методов вакуумного напыления. Золь-гель синтез позволяет вводить в матрицу композита легирующие добавки, распределенные на молекулярном уровне, либо адсорбировать добавки на поверхности частиц композита в виде тонкого слоя, в том числе нанометрового.

Целью исследования было изучение структурных, морфологических и фазовых параметров синтезируемых материалов, а также потенциала разработки элементов на их основе для микро- и нанoeлектроники. Были разработаны и изучены двухкомпонентные металлоксидные системы, легированные наночастицами оксида меди и восстановленной меди, сформированных на основе высокопористых медьсодержащих ксерогелей.

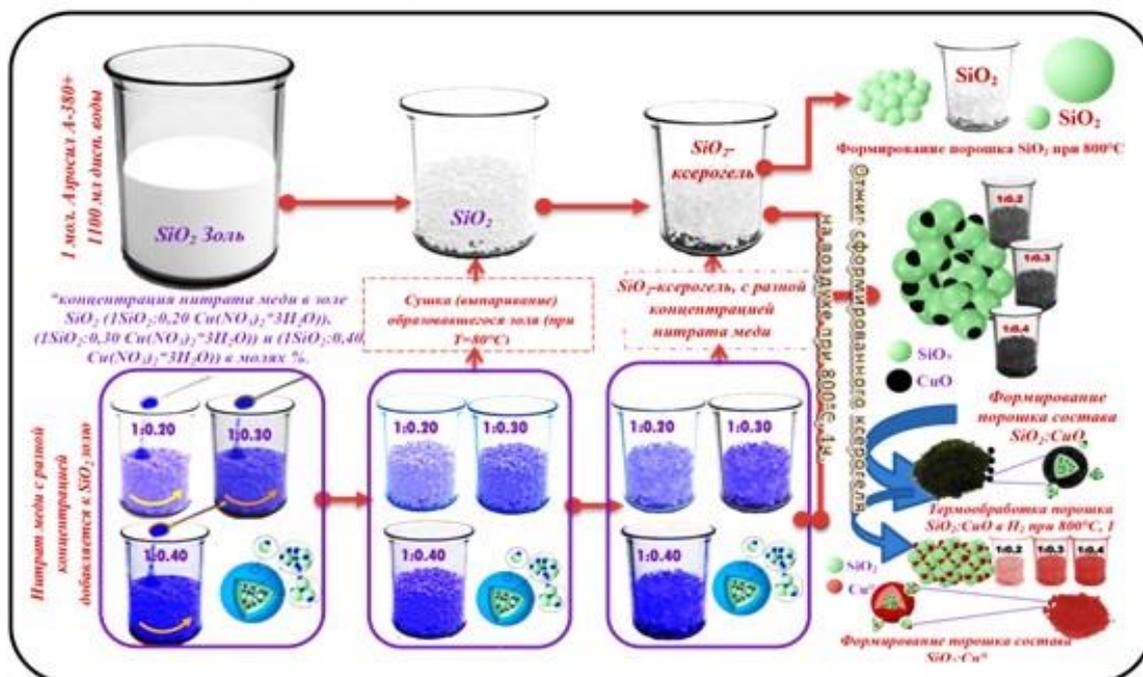


Рисунок 1 – Основные технологические этапы получения микропорошков состава  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2:\text{Cu}^0$ , формируемых на основе аэросила марки А-380

Технологическая схема получения микропорошков состава  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ , показана на рисунке 1. Полученные композитные материалы подвергались окончательным фазовым изменениям на воздухе при  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 часа при. Используя золь-гель синтез, разработаны технологические режимы получения композита с образованием двойных металлоксидных систем с  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ , содержащих медь в соотношении  $\text{Si} : \text{Cu} = 1 : 0,05; 1 : 0,1; 1 : 0,15; \dots; 1 : 0,5$  моль. Методом одноосного прессования, из композитных порошков получены мишени, использованные для вакуумного ионно-лучевого напыления [3-4].

Для нанесения тонких пленок из мишеней, полученных из порошков разработанного состава методом ионно-лучевого распыления использовалась экспериментальная установка на базе вакуумного поста ВУ-2МП. Камера установки была оборудована двухлучевым ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем DBIS-001, который использовался для предварительной ионной очистки поверхности подложек и распыления материала мишени. Для нейтрализации ионных пучков и компенсации поверхностного заряда, возникающего при распылении диэлектрических мишеней, применен накальный компенсатор [3-4]. На рис. 2 приведены СЭМ-изображения сколов полученных пленок. Режимы нанесения пленок выбраны таким образом, что толщина пленки составляет около 100 нм. Данные полученные с помощью СЭМ не согласуются с результатами определения толщины с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08 и эллипсометра, хотя при формировании пленок в среде кислорода сходимость данных выше, это может быть связано с появлением в пленке оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Нанесенные пленки имели установленную толщину 103-109 нм.

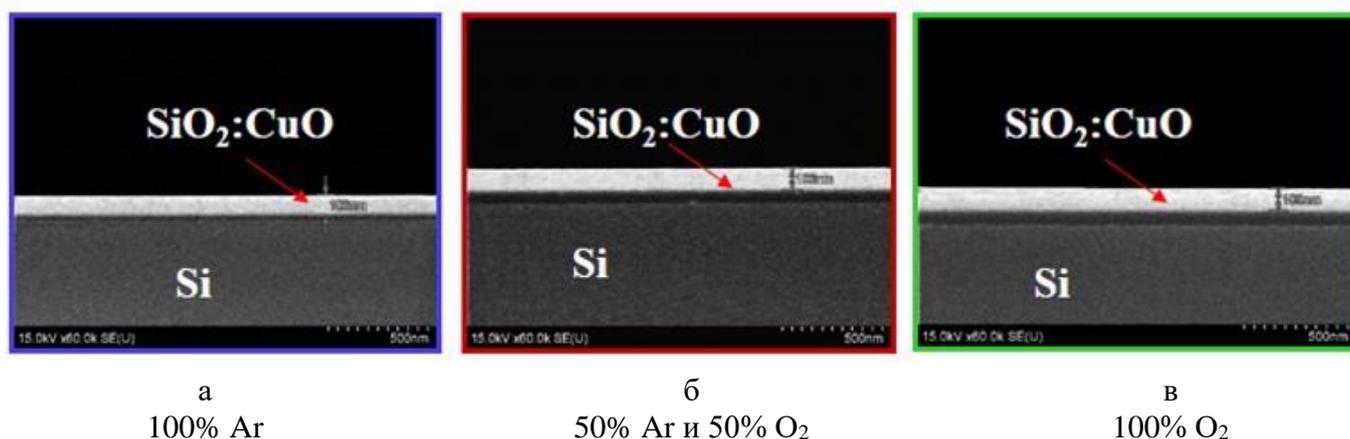


Рисунок 2 – СЭМ изображение скола кремниевой пластины с нанесенной на её поверхность тонкой плёнкой состава  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$

Таким образом, определены структурные и оптические свойства тонких пленок (толщиной ~ 100 нм), сформированных ионно-лучевым распылением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих соединения меди. Морфология поверхности пленки в целом показывает интегральную однородность и фактически не зависит от состава газовой среды, при этом наблюдается некоторая «зернистость» поверхности покрытия, что характерно для распыления пористых мишеней, состоящих из агломератов или доменных структур.

1. Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А., Аль-Шаамири Х.А.С. Мишени  $\text{SiO}_2:\text{CuO}$  ( $\text{Cu}^0$ ) для нанесения тонких плёнок ионно-лучевого распыления, полученные золь-гель методом // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2022. Том 66. № 3. С. 348-355.

2. Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла / Мон. – Гомель: УО «ГГТУ им. П.О.Сухого», 2002. - 210 с.

3. Вилья Н. Формирование пленок оксида титана методом реактивного магнетронного распыления / Н. Вилья, Д.А. Голосов, Т.Д. Нгуен // Доклады БГУИР. 2019. № 5 (123). С. 87-93.

4. Вольпян О.Д., Кузьмичев А.И. Магнетронное нанесение оптических покрытий при питании магнетронов переменным напряжением средней частоты // Прикладная физика. 2008. № 3. С. 34-51.

**ИЗУЧЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ЕЁ ВЛИЯНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СОСТАВА  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$**

Бажал В.В.<sup>1,2</sup>, Упорова А.М.<sup>2</sup>, Балицкий А.И.<sup>1</sup>, Деева Ю.А.<sup>1,2</sup>, Тарутина Л.Р.<sup>3</sup>, Чупахина Т.И.<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>4</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

bazhal70780@gmail.com

С каждым годом всё большее значение в электронике уделяется такому параметру как компактность: устройства становятся меньше, а их работоспособность наоборот должна расти. Именно благодаря миниатюризации компонентов большое внимание стало уделяться пленочным материалам. Создание пленочных диэлектриков, используемых в конденсаторах также стало актуальным. Одним из важнейших параметров диэлектрика является диэлектрическая проницаемость. Изменение морфологии вещества является одним из факторов, влияющих на значение диэлектрической проницаемости, вследствие чего данный фактор также может повлиять и на температуру эксплуатации.

Увеличение диапазона температуры эксплуатации даже на несколько градусов способно существенно повлиять на дальнейшее применение диэлектрика.

Получение порошка для дальнейшей прокатки пленок осуществлялось методом пиролиза нитратно-органических композиций, термическая обработка проводилась при температуре 950 °С. Получение пленок проводили по методу прокатки через вальцы, толщина пленок составляет 150, 250 и 350 мкм соответственно, термическая обработка проходила при температуре 1200 °С.

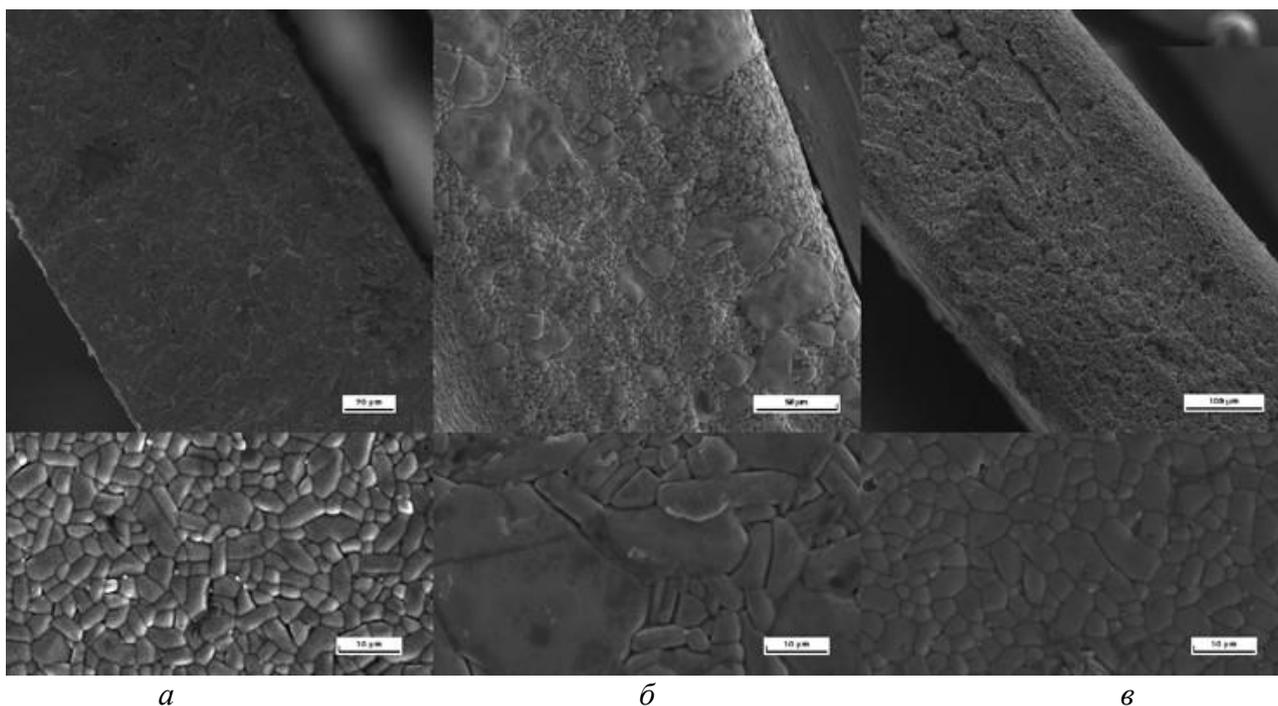


Рисунок 1 – Микрофотографии среза и поверхности пленок толщиной (а) 150 мкм, (б) 250 мкм, (в) 350 мкм

Основные характеристики морфологии полученных пленок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики морфологии пленок  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$ .

$d$ , мкм	Усадка после спекания, мкм	Тип дисперсности	Средний размер частиц, мкм	Структура керамической пленки
150	17±3	монодисперсное	4,76	Плотноспеченная
250	19±5	полидисперсное	12,63	Плотноспеченная
350	4±1	монодисперсное	3,67	Пористая

Исследованы зависимости диэлектрической проницаемости керамических пленок состава  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  от частоты в интервале от 1 кГц до 1 МГц.

В отличие от керамики [1], температурный диапазон диэлектрической проницаемости пленок заметно увеличился с 260 К до 293 К, что положительно влияет на области их дальнейшего применения. Лучше всего себя показала пленка толщиной 150 мкм, что связано с более равномерным распределением частиц по размерам, а также отсутствием крупных пор в объеме.

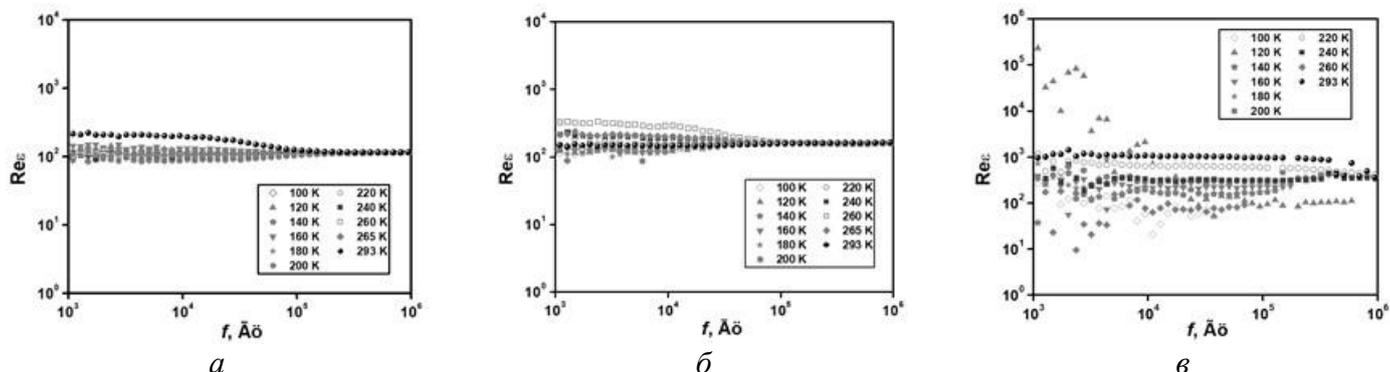


Рисунок 2 – Частотная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры керамических пленок состава  $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$  толщиной (а) 150 мкм, (б) 250 мкм, (в) 350 мкм

1. Deeva Yu.A., Mirzorakhimov A.A. et. al. The effect of processing conditions on the dielectric properties of doped calcium lanthanum nickelate // *Chimica Techno Acta*. 2022. vol. 9(4), No. 20229410

## ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ФАЗОИЗМЕНЯЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бурцев А.А., Киселев А.В., Михалевский В.А., Ионин В.В., Елисеев Н.Н., Невзоров А.А., Гребенев В.В., Лотин А.А.

*Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Шатура, МО, Россия*  
murrkiss2009@yandex.ru

Фазоизменяемые материалы (ФИМ) представляют собой класс веществ, которые подвергаются кристаллографическому фазовому превращению из-за изменения их температуры по сравнению с окружающей средой, обычно вызванного электрическим или оптическим возбуждением [1]. Переход между фазовыми состояниями также обычно сопровождается резким контрастом электрических и оптических свойств двух фаз, который используется в устройствах хранения данных. Этот контраст, в первую очередь, обусловлен существенным различием в структурном порядке, концентраций носителей заряда и механизмов химической связи [1, 2]. Яркими представителями таких материалов являются теллурид германия (GeTe) и его сплав  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) [2].

Сегодня большой интерес представляют ФИМ с «развязанными» между собой оптическими характеристиками показателем преломления  $n$  и коэффициентом экстинкции  $k$ . Такое интересное свойство проявляет GST, легированное селеном [3]. Эта уникальная особенность  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Se}_4\text{Te}_1$  (GSST) открывает перспективу его коммерческого использования, в первую очередь в интегральной нанофотонике.

Образцы тонких пленок (толщина 100 нм) GeTe, GST и GSST, полученные методом термического напыления, являются аморфными, кристаллические фазы формируются при достижении температур кристаллизации. Переход в аморфное состояние происходит при нагреве до точки плавления с последующим быстрым охлаждением. В работе представлены результаты исследования температурной динамики оптического коэффициента пропускания, удельного электрического сопротивления, энтальпии и структуры образцов тонких пленок GeTe, GST и GSST. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были определены энтальпии фазовых переходов из исходного аморфного в стабильную кристаллическую фазы для первых двух материалов. При этом наблюдалось существенное ступенчатое изменение электрического удельного сопротивления на 4-6 порядка величины и оптического коэффициента пропускания на 80-100 % при

фазовых переходах из исходного аморфного в стабильную кристаллическую фазу. Образец GSST демонстрирует высокотемпературный переход, что связано с высоким содержанием германия и селена [4]. Сплавы на основе Se обладают более высокой температурой кристаллизации, быстрой скоростью перехода, низкой теплопроводностью и низкой температурой плавления по сравнению с GST, и наряду с содержанием германия, обеспечивают очень высокую термическую стабильность аморфного состояния [5]. Пик сигнала ДСК в области перехода имеет сложную форму, которая является результатом наложения экзо- и эндотермического эффектов. Такая форма пика сигнала ДСК указывает на то, что фазовый переход сопровождается интенсивной рекристаллизацией, что проявляется в виде двух конкурирующих эффектов. Данные измеренного электрического удельного сопротивления указывают на то, что аморфная фаза GSST обладает более высоким (почти два порядка) сопротивлением по сравнению с GeTe и GST. Высокая стабильность аморфного состояния этого материала открывает перспективы его применения в устройствах хранения данных. Фазовые состояния исследуемых материалов подтверждались рентгеноструктурным анализом и данными спектроскопии комбинационного рассеяния [6, 7].

1. Козюхин С.А. и др. Материалы фазовой памяти и их применение //Успехи химии. 2022. Т. 91. №. 9.
2. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage //Nature materials. 2007. Т. 6. №. 11. С. 824-832.
3. Zhang Y. et al. Broadband transparent optical phase change materials for high-performance nonvolatile photonics // Nature communications. 2019. Т. 10. №. 1. С. 4279.
4. Navarro G. et al. Trade-off between SET and data retention performance thanks to innovative materials for phase-change memory //2013 IEEE International Electron Devices Meeting. IEEE, 2013. С. 21.5. 1-21.5. 4.
5. Koch C. et al. Enhanced temperature stability and exceptionally high electrical contrast of selenium substituted Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase change materials //RSC Advances. 2017. Т. 7. №. 28. С. 17164-17172.
6. Andrikopoulos K.S. et al. Raman scattering study of GeTe and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> phase-change materials //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2007. Т. 68. №. 5-6. С. 1074-1078.
7. Burtsev A.A. et al. Physical properties' temperature dynamics of GeTe, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> and Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>Te<sub>1</sub> phase change materials // Materials Science in Semiconductor Processing. 2022. Т. 150. С. 106907.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.*

## **РАЗРАБОТКА АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ**

Голубева Н.К.<sup>1,2</sup>, Кочина Т.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*

Ngolubeva99@yandex.ru

Полимерные покрытия широко используются для защиты металлов от воздействия коррозии. Эпоксидные смолы применяются для изготовления широкого спектра защитных покрытий благодаря их превосходной адгезии, хорошим механическим свойствам и химической стойкости в различных агрессивных средах [1]. Однако эти покрытия более подвержены воздействию воды, кислорода и ионов из-за их проницаемости, что в конечном итоге приводит к диффузии агрессивных веществ и ухудшению адгезии с подложкой, тем самым способствуя распространению коррозии [2]. Перспективным подходом к улучшению антикоррозионных свойств полимерных покрытий является химическая модификация исходной эпоксидной матрицы функциональными группами.

Цель настоящего исследования заключалась в разработке защитных атмосферостойких гибридных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы, модифицированной метилendifенилдиизоцианатом, диметилсилоксановым каучуком и полиметилметоксисилсесквиоксаном.

На первом этапе были синтезированы эпоксидно-уретано-силоксановые связующие. Синтез был осуществлен в две стадии. На первой стадии эпоксидную смолу модифицировали с помощью метиленидифенилдиизоционата (MDI) в количестве 5, 7, 10 мас. %. Гидроксильные группы -ОН, присутствующие в эпоксидной матрице, взаимодействуют с изоционатными группами MDI с образованием уретановых групп. На следующем этапе полученную эпоксидно-уретановую смолу EP-MDI модифицировали с помощью низкомолекулярного диметилсилоксанового каучука (PDMS) (5,7,10 мас. %). Для образования единой сшитой структуры и повышения совместимости между EP-MDI и PDMS эпоксидноуретановый олигомер предварительно модифицировали аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9).

Взаимодействие между группами эпоксидной смолы, MDI и PDMS было исследовано методом ИК спектроскопии.

Полученные связующие отверждали с помощью изофорондиамин в течение трех часов при 80 °С. Модификация эпоксидной матрицы MDI и PDMS приводит к значительному увеличению значений краевого угла смачивания по сравнению с покрытием на основе немодифицированной эпоксидной смолы (71°). Наиболее выраженный гидрофобный характер имеют составы: EP-5MDI-10PDMS(92°), EP-7MDI-5PDMS(99°) EP-7MDI-10PDMS(96°), EP-7MDI-15PDMS (96°), EP-10MDI-5PDMS(97°) и EP-10MDI-10PDMS(98°).

Для повышения антикоррозионных и физико-механических свойств покрытий в их состав были введены слюда-мусковит (35 мас.%) и TiO<sub>2</sub> (5 мас. %). Практически все покрытия характеризуются высокой адгезией к металлической подложке (1-2 балла). Значения прочности при ударе покрытий с массовым соотношением, равным 5:15, 7:10, 7:15 и 10:10 варьировались от 35 до 45 см. Эластичность покрытий при изгибе, в независимости от модификации, при отверждении изофорондиамином составила 20 мм.

На основе полученных данных для исследования антикоррозионных свойств в условиях влажного тропического климата было выбрано покрытие ST-10MDI-10PDMS с наполнителями. Металлические пластины с нанесенным составом были установлены в закрытом испытательном стенде и на открытой бетонной площадке Хоа Лак (г. Ханой, СР Вьетнам). Спустя 11 месяцев экспозиции в закрытом испытательном стенде наблюдалось появление следов точечной коррозии. Образец покрытия, установленный на открытой бетонной площадке, показал низкую устойчивость к атмосферной коррозии. Спустя 7 месяцев испытаний наблюдалось отслаивание покрытия, а спустя 11 месяцев покрытие полностью отслоилось от подложки.

С целью улучшить антикоррозионные свойства покрытия ST-10MDI-10PDMS, было решено заменить диметилсилоксановый каучук на кремнийорганическую смолу, представляющую собой полиметилметоксисилесеквиоксан КО-830. Модификацию эпоксидной смолы осуществляли аналогичным способом, представленным выше. На основе нового связующего была разработана композиция. В качестве наполнителей были использованы слюда-мусковит (35 мас. %) и TiO<sub>2</sub> (5 мас. %). Композицию отверждали с помощью смеси отвердителей: полиэфирамина Т-403 в количестве 35 мас. % и тетрабутоксититана (3 мас. %). Покрытие показало высокую твердость (0,65 усл.ед.) и отличную адгезию к металлической подложке (0 баллов). Также покрытие характеризовалось высокой эластичностью при изгибе (3 см). Показатель краевого угла смачивания составил 88°.

Антикоррозионные свойства покрытия были также исследованы в условиях влажного тропического климата. Покрытие на основе эпоксидной матрицы, модифицированное полиметилметоксисилесеквиоксаном показало более высокую стойкость к атмосферной коррозии, по сравнению с покрытием ST-10MDI-10PDMS. В течение 9 месяцев экспозиции в условиях закрытого испытательного стенда следов коррозии обнаружено не было. Спустя 11 месяцев экспозиции на открытой бетонной площадке наблюдалось только небольшое развитие коррозии по краю пластины, что может быть связано с качеством нанесения состава на пластину. На данный момент испытания продолжаются.

1. Elaine A., Rosa P., Francisco L. et al. Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint // Corrosion science. 2008. V. 50 P. 721-728.

2. Sehrish H., Amani H., Ramazan K. et al. Self-healing behavior of epoxy-based double-layer nanocomposite coatings modified with Zirconia nanoparticles // Materials and Design. 2021. V. 207. P. 109839.

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ С  
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ВИНИЛТРИЭТОКСИСИЛАНом НАНОЧАСТИЦАМИ SiO<sub>2</sub>**

Евдокимова Е.Н.<sup>1</sup>, Кондратенко Ю.А.<sup>2</sup>, Кочина Т.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
Ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

В настоящее время широко используются различные покрытия на основе эпоксидной матрицы, что обусловлено ее высокими физико-механическими показателями (твердость, адгезия к металлической подложке и др.) [1]. Введение в состав таких покрытий функциональных добавок повышает их коррозионностойкость и устойчивость к биообрастанию. Одним из перспективных наполнителей для эпоксидных покрытий является диоксид кремния, модифицированный различными функциональными группами. В зависимости от вводимого модификатора, можно придать различные свойства поверхности частиц, а введение такого модифицированного наполнителя приводит к увеличению тех или иных свойств поверхности эпоксидного покрытия. Модификатором может служить полиэтиленгликоль, который приводит к повышению гидрофильности поверхности композиционного материала и покрытий на его основе [2]. Также для модификации поверхности SiO<sub>2</sub> используются соединения, содержащие винильные группы, например, триметоксивинилсилан [3], которые повышают гидрофобные свойства поверхности наночастиц диоксида кремния и материалов на их основе.

Целью настоящего исследования было получение покрытий на основе атмосферостойкой циклоалифатической эпоксидной матрицы с добавлением модифицированных винилтриэтоксисиланом (VTEOS) наночастиц SiO<sub>2</sub>.

На первом этапе работы были получены целевые наночастицы SiO<sub>2</sub>-VTEOS [4]. Схема синтеза представлена на рисунке 1.

Реакцию взаимодействия VTEOS и SiO<sub>2</sub> проводили в этаноле при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 30 минут. К полученной смеси добавляли 25% раствор аммиака и выдерживали при температуре 75 °С в течение 24 часов. Целевые наночастицы отделяли от раствора центрифугированием, промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Полученные наночастицы SiO<sub>2</sub> были исследованы методами ИК спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На следующем этапе работы модифицированные наночастицы SiO<sub>2</sub>-VTEOS были введены в циклоалифатическую эпоксидную матрицу при следующем массовом соотношении ST-3000: SiO<sub>2</sub>-VTEOS – 50:50; 60:40; 70:30; 80:20 с целью оценить изменения краевого угла смачивания и физико-механических свойств. Отверждение составов достигалось с помощью Джеффамина Т-403 (40 масс.% в расчете на ST-3000) при комнатной температуре.

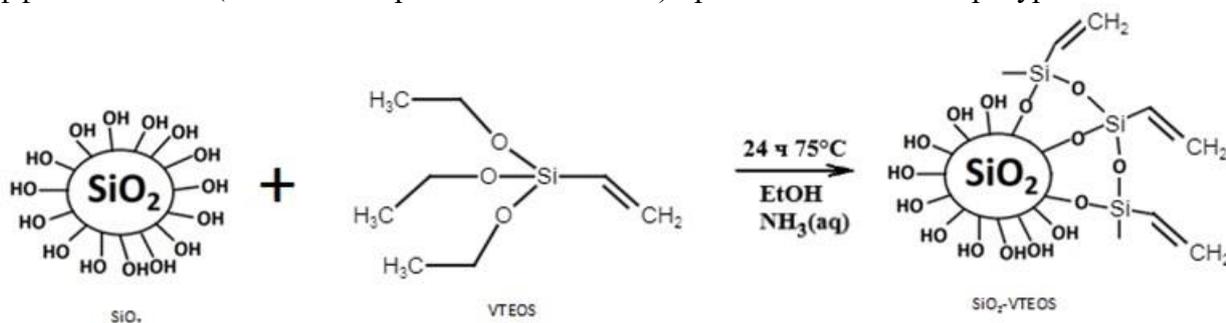


Рисунок 1 – Схема синтеза SiO<sub>2</sub>-VTEOS

Твердость полученных покрытий находилась в диапазоне 0,20-0,58 усл. ед. Краевой угол смачивания покрытий варьировался в диапазоне 55-80°. Наибольший угол (80°) имело покрытие с содержанием частиц SiO<sub>2</sub>-VTEOS в количестве 40 масс.%. Введение в эпоксидную матрицу наночастиц диоксида кремния, модифицированного винилтриэтоксисиланом, приводит к увеличению угла смачивания, в сравнении с покрытием без добавки, краевой угол смачивания которого составляет 68°.

Для проведения натурных испытаний по оценке антикоррозионных свойств в условиях

влажного тропического климата (г. Ханой, СР Вьетнам) была изготовлена композиция со следующим составом: эпоксидная смола ST-3000 (50 масс.%), наночастицы SiO<sub>2</sub>-VTEOS (30 масс.%), слюда-мусковит (15 масс.%), TiO<sub>2</sub> (5 масс.%). Покрытие показало высокую устойчивость к атмосферной коррозии спустя 8 месяцев экспозиции.

В дальнейшем планируется введение в состав композиции биоцидных добавок и оценка противообрастающих свойств полученных покрытий.

1. Полимерные композиционные материалы: структура свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин [и др.] / под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.

2. Lin B., Zhou S. Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings // Progress in Organic Coatings. 2017. № 106. P. 145-154.

3. Wang Chuanga, Yang Huib, Chen Fei et. al. Influences of VTMS/SiO<sub>2</sub> ratios on the contact angle and morphology of modified super-hydrophobic silicon dioxide material by vinyl trimethoxy silane // Results in Physics. 2018. V.10. P. 891-902.

4. Longjian Xue, Jian Li, Jun Fu, Yanchun Han. Super-hydrophobicity of silica nanoparticles modified with vinyl groups // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2019. V. 338. P.15-19.

### ТРЕХМЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

Елистратова М.А.<sup>1</sup>, Романов Н.М.<sup>2</sup>, Сресели О.М.<sup>1</sup>, Берегулин Е.В.<sup>1</sup>, Захарова И.Б.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>АО «ЦНИИ «Электрон», Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

marina.elistratova@mail.ioffe.ru

В настоящее время органические функциональные материалы вызывают большой интерес в качестве материалов для создания различных оптоэлектронных устройств, включая солнечные элементы, датчики, сенсоры и излучающие устройства (OLED), которые могли бы стать альтернативой кремнию [1]. Преимуществом органических материалов перед кремнием является способность создавать гибкие, легкие, прозрачные, но в то же время долговечные и недорогие устройства. Для этих целей широкое применение нашли металлопорфирины и их молекулярные комплексы, обладающие способностью к самоорганизации. Самоорганизация – это процесс самопроизвольного упорядочивания молекул за счет внутренних факторов, без внешних воздействий. Принципиальное отличие от традиционных методов создания наноструктур, заключается в том, что желаемые структуры создаются с нуля с наименьшим возможным размером, сравнимым с размером молекул – десятки ангстрем.

В данной работе представлены результаты исследования особенностей самоорганизации 5,10,15,20-тетрафенилпорфирина (H<sub>2</sub>TPP) и его металлокомплексов (MeTPP, где Me = Co, Cu, Zn, FeCl). Образцы для исследования были получены на различных подложках путем вакуумного термического испарения, а также с помощью нанесения покрытия из раствора в толуоле. Было показано, что H<sub>2</sub>TPP, CuTPP, CoTPP обладают способностью к самоорганизации в линейные структуры во время кристаллизации, независимо от метода получения (рис. 1).

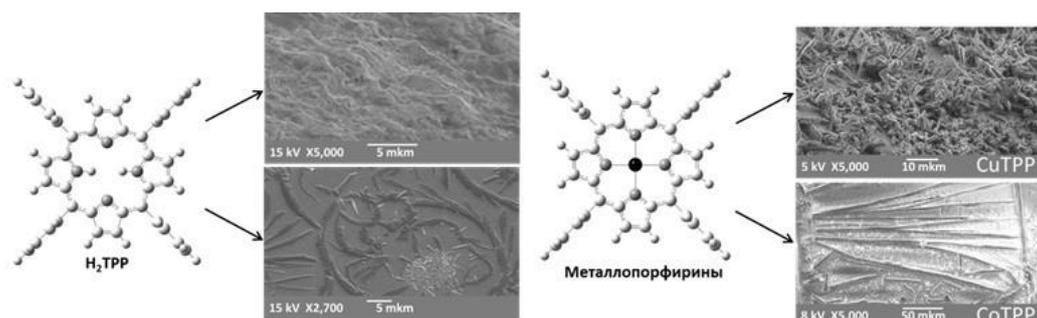


Рисунок 1 – Образцы самоорганизованных наноструктур тетрафенилпорфиринов на подложках кремния [2]

При той же технологии приготовления FeCITPP, ZnTPP кристаллизуются в плоские структуры или поликристаллические пленки. Для тетрафенилпорфирина, не содержащего металл, была показана возможность контролировать форму полученных кристаллитов путем изменения технологических параметров. Дано объяснение связи типа порфирина со свойствами самоорганизации с помощью квантово-химических расчетов. Энергия связи и форма димеров и тримеров порфиринов в наибольшей степени определяет способность с самопроизвольному росту наноструктур.

1. Wang Y., Yang T., Zhang Y. Application of Porphyrin-Based Framework Materials on Photocatalysis // Chinese J. Appl. Chem. 2020. Т. 37, № 6. С. 611.

2. Elistratova M., Romanov N., Zakharova I. Three-dimensional Self-organization of Tetraphenylporphyrin and its Composites with C60: Structure and Optical Properties // Curr. Nanosci. 2023. Т. 19, № 1. С. 76–81.

### **ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Зарубин Д.М., Качалова Е.А., Смирнова Л.А., Саломатина Е.В., Абарбанель Н.В.,  
Петухов А.Н., Воротынцев А.В.

*Национальный исследовательский Нижегородский Государственный Университет  
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
dimazarubin493@gmail.com*

Полимерные пленки используются в пищевой промышленности с целью сохранения свежести и качества продуктов, а также для предотвращения их загрязнения. Подавляющее большинство пленок для пищевой упаковки производятся из нефтепродуктов. Полимерные пищевые пленки составляют значительную часть пластиковых отходов, которые затем могут вызывать серьезное загрязнение окружающей среды. Кроме того, процесс переработки полимерных упаковок сложен и требует значительных ресурсов, что приводит к высоким затратам и низкой эффективности. Необходимы усилия в разработке альтернативных материалов [1]. В связи с этим, создание безопасных биоразлагаемых полимерных пленок для пищевой упаковки является важной задачей.

Наиболее перспективными кандидатами на роль безопасной биоразлагаемой упаковки являются полисахариды из-за их распространенности в природе. К ним относятся целлюлоза, крахмал, хитозан, пектин и др [2]. Биоразлагаемость и низкая экологическая нагрузка полисахаридов побудили исследователей со всего мира заняться разработкой новых материалов на их основе.

В данной работе исследовались пленки на основе модифицированных крахмала и хитозана. Модификация молекул полисахаридов проводилась для повышения механических свойств и совмещения молекул, т.к. хитозан растворяется в кислых средах, а крахмал – в щелочных. Хитозан был модифицирован по реакции с энантичным альдегидом, а крахмал – привитой сополимеризацией с акриламидом. Были получены однородные водные растворы на основе модифицированных полисахаридов, из которых отливались пленки с добавлением глицерина в качестве пластификатора.

Полимерные пищевые пленки должны сохранять баланс между сохранностью продуктов и низкой экологической нагрузкой. Поэтому у пленок изучались механические и газотранспортные свойства, а также способность к биодegradации.

В результате испытаний были получены следующие данные:

- Предел прочности на разрыв – 35 МПа;
- Относительное удлинение – 33%;
- Коэффициент проницаемости по кислороду – 0.019 Баррер;
- Биодegradация под действием плесневых грибов *AspergillusNiger* в течение 28 дней.

Результаты испытаний свидетельствуют о перспективности полученных полимерных пленок для пищевой упаковки. Барьерные свойства пленок на основе модифицированных полисахаридов превосходят самые распространенные коммерчески доступные аналоги. В силу особенностей молекул крахмала и хитозана пленки проявляют гигроскопичность, что является отрицательным фактором в вопросе хранения продуктов. Дальнейшие исследования будут направлены на устранение этой проблемы.

1. H. Jung, G. Shin, H. Kwak, L.T. Hao, J. Jegal, H.J. Kim, H. Jeon, J. Park, D.X. Oh. Review of polymer technologies for improving the recycling and upcycling efficiency of plastic waste // *Chemosphere*. 2023. V. 320. №138089.

2. R.K. Gupta, P. Guha, P.P. Srivastav. Natural polymers in bio-degradable/edible film: A review on environmental concerns, cold plasma technology and nanotechnology application on food packaging- A recent trends // *Food Chemistry Advances*. 2022. V. 1. №100135.

*При поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации*

## УДАЛЕНИЕ КИСЛЫХ ГАЗОВ ИЗ МЕТАНСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Зарубин Д.М.<sup>1</sup>, Атласкина М.Е.<sup>2</sup>, Атласкин А.А.<sup>2</sup>, Крючков С.С.<sup>2</sup>, Петухов А.Н.<sup>1,2</sup>, Смородин К.А.<sup>2</sup>,  
Цивковский Н.С.<sup>2</sup>, Воротынцев И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*  
dimazarubin493@gmail.com

Одним из путей интенсификации процесса удаления кислых газов из метансодержащих газовых смесей является разработка новых подходов, обеспечивающих отказ от энергоемких методов химической абсорбции. Мембранные методы, являясь безреакционными процессами, представляются перспективным способом снижения энергопотребления и повышения экономической эффективности очистки метансодержащих газовых смесей. Уникальный гибридный метод – мембранно-абсорбционное газоразделение (МАГ) обеспечивает разделение без фазовых переходов в однообъемном массообменном аппарате и не требует дополнительного подвода и отвода тепла. Применение в этом процессе жидких абсорбентов повышает селективность, при этом газоразделительная мембрана обеспечивает регенерацию абсорбента в непрерывном стационарном режиме.

В работе было проведено исследование разделения 8-компонентной газовой смеси МАГ методом с использованием нового абсорбента на основе метилдиэтанолamina (МДЭА) с дополнительным агентом, повышающим сорбционную емкость раствора. Применение МДЭА обусловлено меньшей теплотой реакции с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  по сравнению с другими алканолами. Поскольку ионные жидкости (ИЖ) характеризуются низким давлением насыщенных паров, термической стабильностью и высокой сорбционной емкостью по отношению к кислым газам, их применение в качестве добавки в растворы МДЭА может повысить их сорбционную емкость. В настоящей работе в качестве ИЖ был использован глицинат бис-гидроксиэтил диметиламмония ( $[\text{BHEDMA}][\text{Gly}]$ ), который характеризуется высокой сорбционной емкостью по  $\text{CO}_2$  и низкой стоимостью исходных компонентов для синтеза.

Основной особенностью представленного МАГ модуля (рисунок 1), является применение комбинированной системы из двух типов полых волокон. Газоразделительное полое волокно размещается внутри ультрафильтрационного волокна и используется для удаления непрерывно десорбируемой газовой фазы из жидкости. Жидкий абсорбент расположен в замкнутом объеме между двумя полыми полимерными волокнами. Разделяемая смесь контактирует с жидким абсорбентом через ультрафильтрационное волокно. Растворенные в абсорбенте компоненты удаляются из него под действием градиента давления, перемещаются через газоразделительное полое волокно и образуют поток, пермеата обогащенный высокорастворимым компонентом. Малорастворимые компоненты образуют поток ретентата и удаляются из разделительной ячейки через ультрафильтрационное волокно. Полость низкого давления модуля представляет собой проточный объем и обеспечивает массообмен между двумя контурами рециркуляции газовых смесей.

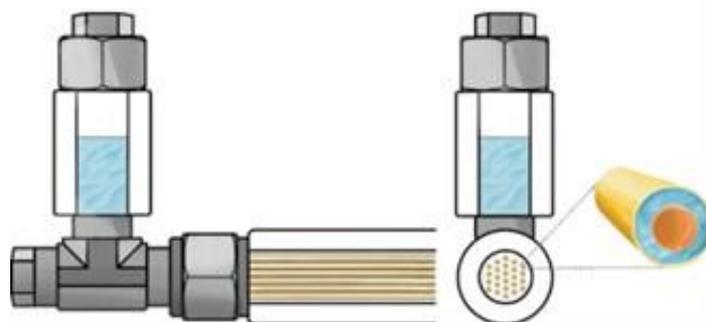


Рисунок 1 – Принципиальная схема МАГ модуля

Состав исследуемой газовой смеси по данным ГХ анализа представлен в таблице 1. Процесс газоразделения проводили при давлении питающей смеси 0.4 МПа, давлении пермеата 0.1 МПа, температуре 298.15 К и доли отбора до 0.065. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 1. Состав исследуемой газовой смеси.

C, мол. %							
CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>2</sub> S	Xe
75.68	7.41	5.40	4.53	3.01	2.47	1.39	0.11

Таблица 2. Состав потока ретентата в результате проведения процесса МАГ на примере разделения 8-ми компонентной газовой смеси.

Абсорбент	C, мол. %							
	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	H <sub>2</sub> S	Xe	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
МДЭА/Н <sub>2</sub> О	3.34	80.38	0.23	7.86	4.81	0.75	0.12	2.50
МДЭА/Н <sub>2</sub> О/ИЖ	3.35	80.71	0.07	7.90	4.83	0.23	0.12	2.80

Процесс мембранно-абсорбционного газоразделения, реализуемый при доле отбора равной 0.065 обеспечивает значительное снижение концентрации примесей кислых газов (CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S) с увеличением концентрации метана и сохранением других компонентов в потоке ретентата, что говорит о высокой селективности процесса и высокой степени извлечения углеводородов (до 99 %). Важно отметить, что применение нового абсорбента, содержащего [BHEDMA][Gly], повышает эффективность процесса газоразделения.

*Основная часть работы была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 23-79-10288. Аналитическое обеспечение экспериментального стенда было реализовано при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научного проекта лаборатории «Лаборатория технологий веществ электронной чистоты», проект № FSSM2022-0005.*

## ГИДРОФОБНЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА И ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИИЗОЦИАНАТА

Компанец А.Г., Хомко Е.В., Машляковский Л.Н.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
kkimochiwaruii@gmail.com

Одним из приоритетных направлений исследований в настоящее время является гидрофобизация покрытий (Пк) с целью значительного повышения водонепроницаемости, защиты от коррозии, обледенения, снижения пыле- и грязеудержания и увеличения срока их службы. Также интенсивно разрабатываются новые технологии защиты судов, гидросооружений и других объектов от морского обрастания за счет понижения поверхностной энергии Пк как с использованием биоцидов, так и без них. Для этого, наряду с кремнийорганическими, применяются различные

фторсодержащие соединения, характеризующиеся низкой поверхностной энергией. Вследствие этого они способны мигрировать к поверхности раздела Пк/воздух в процессе формирования Пк и значительно изменять химический состав приповерхностного слоя пленки по сравнению с объемным [1-2]. Такое градиентное распределение гидрофобизатора по толщине пленки позволяет использовать достаточно небольшое его количество. Степень обогащения приповерхностного слоя фтором определяется химическим строением гидрофобизатора, а также скоростью формирования сетчатой структуры полимерной матрицы, препятствующей его миграции к межфазной поверхности Пк/воздух. В рамках данного исследования был синтезирован частично фторированный изоцианатный отвердитель (ФИО) путем взаимодействия избытка ГДИ-биурета с 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордекан-1-олом  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ , который способен химически взаимодействовать с полимерной матрицей Пк.

ФИО совместно с немодифицированным ГДИ-биуретом вводили в композиции на основе гидроксилсодержащего акрилового сополимера с целью варьирования содержания фтора в Пк. Соотношение между функциональными группами  $\text{NCO}:\text{OH}$  сохранялось равным 1:1. Было установлено, что использование ФИО позволяет получать гидро- и олеофобные Пк с краевыми углами смачивания водой  $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 116^\circ$  и дийодметаном  $\Theta_{\text{дйм}} = 102^\circ$  уже при содержании фтора в Пк  $\leq 0,5$  % масс. по сравнению с  $\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = 84^\circ$  и  $\Theta_{\text{дйм}} = 40^\circ$  для немодифицированных Пк.

Столь значительное возрастание гидрофобности при введении малого количества модификатора свидетельствует о миграции фторсодержащего соединения в процессе пленкообразования к границе Пк/воздух. При этом краевой угол смачивания водой на границе Пк/субстрат (стекло) равен  $75^\circ$  и практически не изменяется (Рисунок 1). Повышение температуры отверждения Пк с  $20^\circ\text{C}$  до  $80^\circ\text{C}$  снижает гидрофобность Пк (Рисунок 2). Это можно объяснить увеличением скорости отверждения и более быстрым нарастанием вязкости композиции, что затрудняет миграцию ФИО к межфазной границе Пк/воздух.

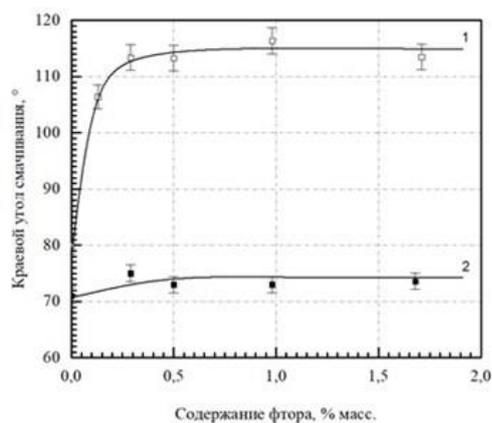


Рисунок 1 – Гидрофобность Пк на границах Пк/воздух (1) и Пк/субстрат (2)

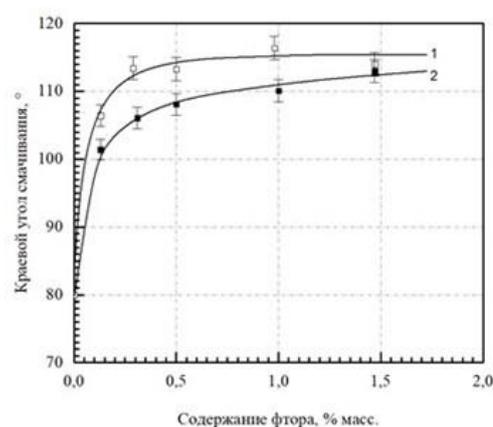


Рисунок 2 – Гидрофобность Пк, отвержденных при  $20^\circ\text{C}$  (1) и  $80^\circ\text{C}$  (2)

Методами СЭМ и РСМА было определено содержание фтора на обеих межфазных границах. Полученные данные показывают неравномерное распределение модификатора: при расчетном содержании фтора в Пк 0,26 % масс. в поверхностном слое Пк/воздух оно равно 0,8 % масс., а на границе Пк/субстрат 0,5 % масс., что свидетельствует об обогащении фтором на обеих поверхностях, но в разной степени. Исследование методом СЭМ криосколов пленок, содержащих 0,26 % масс. фтора, также подтвердило неравномерное распределение фтора по толщине пленки.

Полученные гидрофобные Пк характеризуются высоким уровнем физико-механических свойств.

1. Yang X., Zhu L., Zhang Y. et/ al. Surface properties and self-cleaning ability of the fluorinated acrylate coatings modified with dodecafluoroheptyl methacrylate through two adding ways // Applied Surface Science. 2014. V. 295. P. 44-49.

2. Çakmakçı E. HDI trimer based fluorine containing urethane methacrylates for hydrophobic photocured coatings // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 2018. V. 58. №. 8. P. 854-865.

**ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЁНОК  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ**

Лялин Е.Д.<sup>1</sup>, Ильина Е.А.<sup>1</sup>, Першина Л.С.<sup>2</sup>, Калинина Е.Г.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

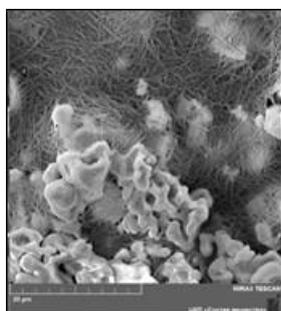
<sup>3</sup>Институт электрофизики, УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
efim.lyalin.2013@inbox.ru

Разработка тонкопленочной технологии для литий-ионных твердых электролитов является важным шагом в создании полностью твердотельных источников питания, поскольку уменьшение толщины твердой электролитной мембраны может привести к повышению электрохимических характеристик элемента и снижению его общего сопротивления. Одним из наиболее интересных материалов для использования в полностью твердотельных аккумуляторах является твердый электролит  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ) благодаря сочетанию химической устойчивости к металлическому литию и высокой ионной проводимости кубической модификации [1]. Перспективным коллоидным методом для получения тонкопленочных покрытий LLZ является метод электрофоретического осаждения (ЭФО).

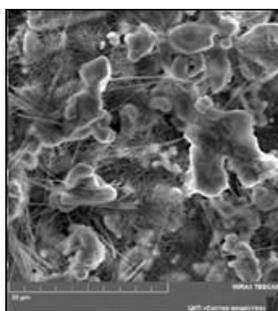
Целью настоящего исследования было изучение фазового состава, микроструктуры и электропроводности пленок твердого электролита  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , полученных методом ЭФО на Ni, Ti и стальных подложках.

В данной работе нами были получены пленки толщиной ~30 мкм из порошка твердого электролита LLZ с тетрагональной модификацией на различных металлических подложках. Пленки LLZ были отожжены в атмосфере Ar при температурах 300, 400, 500 °C в течение 30 мин. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА), отжиг пленок  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  в атмосфере Ar приводит к фазовому переходу из тетрагональной в низкотемпературную кубическую модификацию.

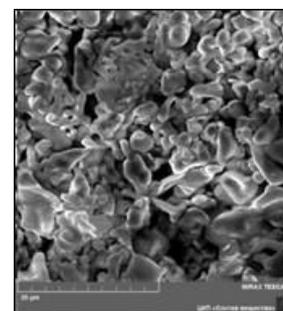
Исходя из данных сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) было установлено, что примесная фаза  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  в виде волокон наблюдалась только для пленок LLZ, нанесенных на подложки из Ni и стали, рисунок 1.



LLZ на Ni



LLZ на стали (AISI 304)



LLZ на Ti

Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности пленок LLZ, нанесенных на Ni, сталь (AISI 304) и Ti подложки, после отжига при 300 °C

Возможно, что образование волокнистой фазы карбоната лития связано с взаимодействием пленки LLZ со следовым количеством  $\text{CO}_2$  в составе газовой среды аргона. С другой стороны, для пленки LLZ на Ti-фольге образование волокнистой фазы карбоната лития не было обнаружено, что может быть связано со способностью титана поглощать и связывать газы из окружающей среды при повышенной температуре, что уменьшало концентрацию остаточного  $\text{CO}_2$  в аргоне вблизи поверхности образца пленки LLZ на Ti-фольге.

Стоит отметить, что термическая обработка пленок LLZ, нанесенных на подложки из никеля и стали, не приводит к значительному увеличению электропроводности (рисунок 2), что может быть вызвано присутствием примесных фаз. Пленки LLZ, нанесенные на подложку из Ti и отожженные при 300°C, обладают более высокими значениями электропроводности ( $4,6 \cdot 10^{-11}$  и  $1,1 \cdot 10^{-8}$  См см<sup>-1</sup> при 25 и 100 °C, соответственно), однако остаются значительно ниже, по сравнению с объемными образцами LLZ (~ $10^{-7}$  См см<sup>-1</sup> при 25°C) [1]. Данная проблема может быть в дальнейшем решена с помощью введения спекающих добавок или допирования материалов на основе LLZ.

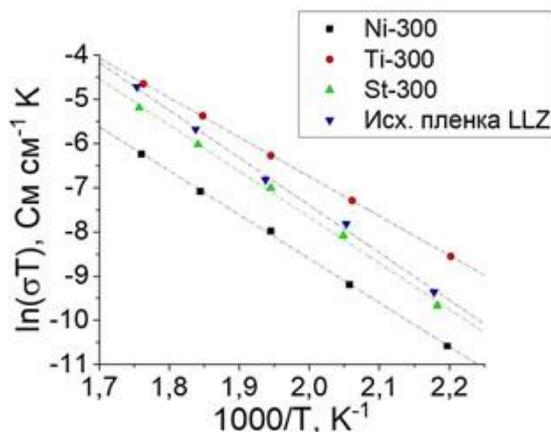


Рисунок 2 – Температурные зависимости проводимости исходной и отожженных пленок LLZ на Ni, Ti, стальной подложках

Таким образом, методом ЭФО были получены тонкопленочные керамические мембраны LLZ толщиной ~30 мкм, которые могут представлять интерес при создании полностью твердотельных источников питания.

1. Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L., et al. Lithium garnets: Synthesis, structure, Li<sup>+</sup> conductivity, Li<sup>+</sup> dynamics and applications // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 88. P. 325-411.

*Аттестацию полученных материалов проводили с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Работа выполнена в рамках государственного задания ИВТЭ УрО РАН №122020100210-9 и ИЭФ УрО РАН № 122011200363-9.*

## СРАВНЕНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ РАЗНЫХ ТИПОВ НА ОСНОВЕ ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА Мачульскайте Т.В.<sup>1,2</sup>, Спиридонова А.С.<sup>1,2</sup>, Пирожников П.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский проектный институт лакокрасочных материалов и пигментов  
ООО «НИПРОИНС», Санкт-Петербург, Россия  
machulskayte.t@yandex.ru

Эпоксидные системы благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных свойств нашли применение в различных областях. Конечные физико-химические свойства покрытия во многом зависят от типа выбранного отвердителя [1,2]. В рамках исследования рассматриваются отвердители на базе триэтилентетрамина (ТЭТА) и пара-третбутилфенола (ПТБФ): смесевой, аддуктированный и основание Манниха. Массовое содержание компонентов рассчитывалось так, чтобы количество активных атомов водорода в исследуемых системах было одинаковым (АНЕВ = 65 г/экв). При создании лаковых покрытий в качестве второго компонента использовалась эпоксидиановая смола типа ЭД-22 (ЕЕВ = 187 г/экв). На данных покрытиях были измерены: время высыхания, прочность при ударе, эластичность по Эриксену, величина адгезии методом отрыва и методом решетчатого надреза, температура стеклования, вязкость и время жизни систем (в расчете на 10 г.). Результаты измерений представлены в таблице 1.

Все исследованные покрытия имеют высокие значения величины адгезии. При сравнении систем на основе аддукта реакции ТЭТА и ЭД-22, содержащего в составе 21,6 % масс. ЭД-22, и основания Манниха, наблюдаются схожие результаты во времени высыхания, жизни и температуры стеклования. Наилучшей прочностью при ударе и эластичностью при изгибе обладает система, содержащая аддуктированный отвердитель.

По результатам испытаний система, содержащая смесевой отвердитель, является менее ударопрочной, вероятно, из-за образования дефектов в структуре полимера в процессе отверждения. Также наблюдается снижение температуры стеклования, предположительно, связанное с

увеличенным содержанием бензилового спирта в системе, что ограничивает применение данной системы в высокотемпературных условиях.

Таблица 1. Физико-механические свойства систем.

Тип используемого отвердителя	Аддуктированный	Основание Манниха	Смесевой
Вязкость, мПа·с	10050	3600	186,4
Адгезия решеткой, балл	1	1	1
Адгезия отрывом, МПа	11	11	15
Время жизни, мин	15	17	25
Время высыхания до ст.3, мин	210	220	270
Эластичность по Эриксену, мм	6,1	5,6	8,2
Прочность при ударе, см	60	50	27
Температура стеклования, °С	103	101	85

Наилучшие результаты в физико-механических испытаниях показал аддуктированный отвердитель, что может быть объяснено тем, что предварительное аддуктирование происходит в избытке амина, что способствует образованию в итоге более регулярной структуры и снижает вероятность появления дефектов в шитом полимере. Однако, повышенная вязкость аддукта может усложнить применение данной системы при эксплуатации. Комбинируя аддуктированный отвердитель и основание Манниха одного АНЭВ, можно добиться наиболее оптимальных показателей для конечной системы.

1. Shukla V., Bajrai M., Habib F. Mannich base: a cost effective, low temperature curing agent for epoxides // Kanpur: Oil and Paint Technology Department. 2007. P. 169-171.

2. Прокопчук Н.Р., Макаревич О.О., Клюев А.Ю. Механические свойства и долговечность эпоксидных покрытий по меди // БГТУ. 2021. № 1. С. 176-181.

## ОСЦИЛЛЯЦИИ ФРИДЕЛЯ И НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ АДСОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОПЛЕНОК В СИСТЕМЕ Si(111)

Монок А.А.<sup>1,2</sup>, Сорокина С.В.<sup>1</sup>, Ремеле В.Е.<sup>1,2</sup>, Митцев М.А.<sup>1</sup>, Кузьмин М.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

andreimonyak@gmail.com

Адсорбционные и каталитические свойства пленок металлов привлекает научный и практический интерес уже не первое десятилетие. Однако до настоящего времени в литературе крайне мало сведений о размерных зависимостях указанных свойств, а также о влиянии на них двойного электрического слоя на поверхности металла. В настоящей работе была поставлена задача восполнить (хотя бы частично) этот пробел. С этой целью исследовались взаимосвязь между работой выхода  $\phi$  и толщиной нанопленок иттербия (Yb), влияние на величину  $\phi$  адсорбированных атомов Si, а также зависимость каталитических свойств пленок иттербия, в частности, процессов разложения молекул аммиака (NH<sub>3</sub>) на их поверхности от толщины металла.

Эксперименты были выполнены *in situ* в сверхвысоковакуумной установке с базовым давлением  $<1 \cdot 10^{-10}$  Torr с помощью комплекса методов, включая электронную Оже-спектроскопию, дифракцию медленных электронов, масс-спектрометрические методы и методику контактной разности потенциалов для измерения работы выхода (точность  $\pm 0.03$  eV). Нанопленки иттербия создавались на кремниевых подложках *n*-типа с ориентацией поверхности (111) при температуре  $\sim 290$  К. Согласно данным сканирующей туннельной микроскопии, полученные при этих условиях пленки характеризуются высокой степенью однородности по толщине. Кроме того, они формируют химически резкую границу с кремнием. Установлено, что данная межфазная граница генерирует в нанопленках стоячие волны электронной плотности (осцилляции Фриделя). Последние вызывают немонотонные изменения расстояния в двойном электрическом слое на поверхности иттербия.

Вследствие этого с ростом толщины (в диапазоне от 1 до 16 моноатомных слоев) наблюдаются согласованные осциллирующие вариации работы выхода (от 2.99 до 3.32 эВ), а также адсорбционных и каталитических свойств пленок. В частности, показано, что знак изменения работы выхода при нанесении атомов Si на поверхность Yb определяется соотношением радиуса адсорбированной частицы и расстояния в двойном слое на поверхности и что процессы адсорбции молекул аммиака (в т.ч. скорости их разложения) на поверхности пленок Yb толщиной 5 и 10-16 монослоев качественно различаются. Последнее указывает на размерную зависимость каталитических свойств нанопленок иттербия.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00052, <https://rscf.ru/project/23-22-00052/>.*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА $WC_{1-x}$ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ**

Насырбаев А., Никитин Д.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
arn1@tpu.ru*

Одной из главных задач материаловедения является повышение срока службы промышленных изделий. Широкое распространение получили различные методы поверхностного упрочнения материалов, значительно повышающие эксплуатационные характеристики изделий. В качестве материалов покрытий выступают различные карбиды и нитриды металлов, среди которых выделяется карбид вольфрама, обладающий значениями твердости, модуля Юнга и износостойкостью [1]. Наиболее изученными модификациями карбида вольфрама являются гексагональные ( $WC$ ,  $W_2C$ ). Согласно фазой диаграмме в системе W-C возможно существование кубической фазы ( $WC_{1-x}$ ), обладающей повышенными характеристиками [2].

В настоящей работе эксперименты по нанесению покрытий на различные материалы подложек (медь, сталь, титан) осуществлялись плазмодинамическим методом с помощью коаксиального магнетроноплазменного ускорителя с графитовыми электродами [3]. Смесь порошков вольфрама и технического графита выступали прекурсорами для получения покрытий. Анализ образцов покрытий осуществлялся методами рентгеновской дифрактометрии (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Согласно данным РФА все полученные покрытия преимущественно состоят из фазы кубического карбида вольфрама с примесью гексагонального карбида вольфрама ( $W_2C$ ) и углерода. Анализ микроснимков продемонстрировал напыление слоя карбида вольфрама с размерами не менее 15 мкм.

В результате работы получены покрытия, состоящие из кубического карбида вольфрама на различных металлических. Было проведено исследование влияние материала подложки на структуру и фазовый состав получаемого покрытия. Наибольшее содержание фазы  $WC_{1-x}$  (более 90 %) и максимальная толщина покрытия получены на медной подложке.

1. Liu K. et al. CBN tool wear in ductile cutting of tungsten carbide // Wear. 2003. Т. 255. №. 7-12. С. 1344-1351

2. Курлов А. С., Гусев А. И. Физика и химия карбидов вольфрама. 2013. 272 с.

3. Pak A. et al. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Т. 48. С. 51-55.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № № 21-73-10245 <https://rscf.ru/project/21-73-10245/>).*

## ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Семенович И.А.<sup>1</sup>, Овчинников А.Е.<sup>2</sup>, Овчинников Е.В.<sup>1</sup>, Свистун А.Ч.<sup>1</sup>, Акула И.П.<sup>2</sup>, Чекан Н.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь

<sup>2</sup>Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Ovchinnikov\_AE\_23@student.grsu.by

Для повышения качества производственных процессов и экономической эффективности, необходимо использовать весь потенциал износостойких сверхтвердых покрытий. Наиболее широко используют покрытия на основе TiN, TiC и TiCN в качестве защитного материала для режущих инструментов, пресс-форм, деталей и узлов в машиностроении. Низкая химическая активность данных твердых покрытий защищает модифицированное изделие от прилипания обрабатываемого металла и тем самым уменьшает адгезионный износ инструмента. Наиболее распространены износостойкие покрытия со следующей химической формулой Ti-X-(N,C и B) (X = Al, Cr, C, Si, B и т. д.), которые показали перспективность для промышленного применения при резке, формовке и штамповки различного типа металлов. В этом аспекте наноструктурированные твердые покрытия широко применяются в качестве защитных твердых покрытий из-за их высокой твердости, термостабильности и износостойкости. Свойства простого химического соединения TiN могут быть значительно улучшены добавлением других химических элементов, таких как Al или Si. Включение Al в структуру ГЦК-TiN приводит к образованию покрытий TiAlN, характеризующихся высокой твердостью (~32-40ГПа) и высокой стойкостью к окислению (до 800-850°C). Дальнейшие исследования по созданию многокомпонентных покрытий показали, что соединения как AlCrSiN и AlTiSiN, позволяют существенно увеличить эксплуатационные характеристики вакуумных покрытий. Дополнение Si и Al в TiN с образованием химического соединения AlTiSiN приводит к получению покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с TiN в отношении стойкости к высокотемпературному окислению, термической стабильности и механическим характеристикам. Согласно проведенным предварительным исследованиям данные многокомпонентные нитридные покрытия обладают высокой износостойкостью благодаря образованию стабильных оксидных слоев на изношенных поверхностях. Возможно также введение бора (B) в AlTiSiN, что приводит к формированию AlTiBN, и значительно увеличивает износостойкость по сравнению с TiAlN и TiBN. Однако оксиды, образующиеся в области трибоконтакта, не всегда эффективны для уменьшения трения и износа материалов, который зависит от морфологии и процесса протекания химического оксидирования. Трансформацией морфологии, микроструктуры и механических свойств многокомпонентных покрытий можно управлять с помощью термического окисления или введения углерода в трехкомпонентные покрытия. Изучена микроморфология многокомпонентных покрытий методами оптической микроскопии, системы TiAlSi (N,C), сформированных на основе из различных материалов, в зависимости от условий получения. Данные покрытия характеризуются сглаженной морфологией, покрытие эквидистантно расположено относительно поверхности подложки. Наблюдается формирование ультрамалых образований в структуре покрытий, концентрация которых возрастает с увеличением концентрации N,C. Показана зависимость морфологии покрытий от условий формирования слоев TiAlSi (N,C). Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология покрытий TiAlSi (N,C) показано формирование нанодисперсных структур в структуре покрытия. Концентрация образований в нанодиапазоне изменяется при варьировании напряжения смещения в процессе формирования сверхтвердого покрытия.

## НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭИЛ

Овчинников А.Е.<sup>1</sup>, Михайлов В.В.<sup>2</sup>, Овчинников Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь

<sup>2</sup>Институт прикладной физики, Кишинев, Молдова

Ovchinnikov\_AE\_23@student.grsu.by

Увеличение эксплуатационного ресурса деталей машин и механизмов достигается путем совершенствования структуры материала, а также модифицированием поверхностных слоев изделий

различных конструкций. Одним из широко применяемых методом модифицирования поверхности различных проводящих материалов является метод электроискрового легирования металлов. Электроискровое легирование (ЭИЛ) твердых проводящих поверхностей заключается в том, что в результате прохождения между электродами происходит направленный выброс материала электродов. В процессе электроискрового разряда разрушается преимущественно анод. Так как ЭИЛ проводится в газовой среде, то это приводит к тому, что при заданных условиях материал анода, находящийся в основном в газовой или жидкой фаз, наносится на катод. В результате взаимодействия наносимого материала с материалом катода и окружающей средой на катоде формируется слой с определенными физико-механическими характеристиками. Этот слой имеет сложный химический состав и структуру и обычно содержит не только материал анода, но и твердые растворы, химические соединения, различные сплавы и псевдосплавы. Использование метода который совмещает в межэлектродном промежутке низковольтные сильноточные импульсы и налагаемое сильное электрическое поле (0,5-3 кВ/мм). Предлагаемый подход позволил значительно расширить круг применяемых материалов (металлы, полупроводники, диэлектрики). Возможно предположить следующий процесс формирования покрытий по данному методологическому подходу: частицы порошка попадая в межэлектродный рабочий зазор, вызывают возрастание напряженности электрического поля до величины большей, чем диэлектрическая прочность промежутка, в результате чего происходит инициирование разряда емкости искрового генератора. Под действием энергии, выделяемой в канале искрового разряда, твердая частица порошка в зависимости от параметров разряда, массы самой частицы и ее теплофизических свойств частично или полностью переходит в жидкую или парообразную фазы и наносится на обрабатываемую поверхность. Вследствие закорачивания канала разряда искрового промежутка, напряжение постоянного электрического поля падает почти до нуля, а за тем после деионизации искрового промежутка принимает прежнее значение, т.е. в определенном объеме происходит импульсное изменение электрического поля. Последующее попадание частицы в зону канала разряда вновь вызывает низковольтный сильноточный импульс. Следует отметить, что попадание даже одной частицы в межэлектродный зазор, при достаточной величине напряженности наложенного на промежуток электрического поля, приводит к инициированию сильноточного разряда, что дает возможность избирательного воздействия на отдельную частицу высокими температурами и ударными волнами, возникающими при искровом разряде. Высоковольтный поджиг рабочего промежутка, происходящий при попадании частиц порошка в межэлектродный зазор, способствует выделению в канале разряда более высокой мгновенной тепловой мощности по сравнению с разрядом без поджига. Таким образом данный технологический подход является достаточно перспективным для формирования электроискровых покрытий.

Для определения оптимального режима, при котором максимальное количество порошка могло попасть в зону действия разряда, частота вибрации обрабатываемого электрода медленно варьировалась от 100 до 30 Гц. В качестве источников импульсных разрядов использовались как промышленные, так и экспериментальные установки. Процесс ЭИЛ проводили в диапазоне значений энергии разряда от 0,3 до 10,0 Дж. В ходе проведенных исследований было изучено изменение массы катода модифицируемого материала при нанесении покрытий из порошка карбида вольфрама.

Установлено, что при всех значениях энергии разряда на катоде осаждалось практически одинаковое количество материала, что не укладывается в известное соотношение  $\gamma=f(E)$ , в котором установлено, что массоперенос анода на поверхность катода прямо пропорционален величине энергии импульсного разряда. На наш взгляд, этот результат может иметь два объяснения. Введение порошка карбида вольфрама в зазор в процессе ЭИЛ существенно меняет механизм формирования упроченного слоя на катоде. Анод больше не играет основной роли подачи эродированного материала на поверхность катода. Эта роль в основном принадлежит порошковому материалу. Введение порошка карбида вольфрама в зазор приводит к существенной модификации механизма образования покрытия и свидетельствует о том, что установленные ранее критерии (по толщине, скорости осаждения и т.п.) справедливы только для случая компактного анода.

Методом растровой электронной микроскопии изучена морфология покрытий TiAlC, формируемых по предлагаемой технологии. Данный класс покрытий получен при последовательной обработке стали 45 титановыми, алюминиевыми и графитовыми электродами в режиме колебаний электродов и изменении значения энергии разряда в пределах (0,3÷3,0) Дж.

Согласно полученных данных формируется покрытие с морфологией на подобие «шагреновой кожи». По сравнению с покрытиями, получаемыми по стандартной технологии электроискрового легирования, в формируемых покрытиях, наблюдается меньшее количество дефектов, пор. В исследуемых покрытиях формируются структуры нанометрового размера, что может свидетельствовать о процессах наноструктурирования в покрытиях, получаемых методом совмещения в межэлектродном промежутке низковольтных сильноточечных импульсов и налагаемого сильного электрического поля. Работа выполнена в рамках проекта Т22МЛДГ-004.

### ЗАЩИТНЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Полетаев К.А.<sup>1,2</sup>, Глебова И.Б.<sup>1</sup>, Соколов Г.С.<sup>1</sup>, Уголков В.Л.<sup>1</sup>, Хорошавина Ю.В.<sup>1</sup>, Вошиков В.И.<sup>1</sup>,  
Иванова А.Г.<sup>1</sup>, Шилова О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup> *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
konstantinpoletaev95@gmail.com*

Задача создания многофункциональных покрытий для защиты металлических конструкций от различных негативных воздействий является важной, но достаточно непростой в современном материаловедении. Особенно сложным представляется создание покрытий для защиты металлических конструкций, подверженных коррозии, работающих при высоких температурах (до 400 °С) и в условиях резкого перепада температур, а также контактирующих с водяным паром и агрессивными средами. Хорошо известные термостойкие органосиликатные покрытия на основе кремнийорганических лаков не обеспечивают стойкости покрытий одновременно к высоким температурам и к контакту с водой. Поэтому нами в качестве альтернативы был выбран полимер с более плотной, лестничной структурой – полифенилсилсесквиоксан (ПФССО). Целью настоящего исследования являлось получение и исследование комплекса свойств защитных покрытий на основе немодифицированного и модифицированного метилфенилсилоксановыми звеньями ПФССО.

Полиорганосилсесквиоксановые полимеры получают гидролитической поликонденсацией кремнийорганических мономеров состава  $RSiX_3$ , где X – атом хлора или алкоксигруппа [1]. В данном исследовании синтез ПФССО проводился методом гетерофазной гидролитической поликонденсацией фенилтрихлорсилана в системе ксилол/вода в присутствии слабых или сильных оснований – *n*-бутилового спирта, мочевины и гидроксида калия. Впоследствии из перечисленных оснований был выбран *n*-бутиловый спирт, который способствовал образованию более эластичных кремнийорганических полимеров с большей молекулярной массой. ПФССО модифицировали метилфенилсилоксановыми звеньями посредством гетерофазного согидролиза ди- и трифункциональных органохлорсиланов – метилфенилдихлорсилана и фенилтрихлорсилана в системе ксилол/вода/*n*-бутиловый спирт с последующей сополиконденсацией полученных продуктов.

На основе синтезированных полиорганосилсесквиоксанов, наполнителей (гидросиликатов) и пигментов (оксида тугоплавкого металла) в процессе механохимической обработки были синтезированы органосиликатные композиции с содержанием (по синтезу) метилфенилсилоксановых звеньев: 0, 10 и 20 мол.%. Покрытия (ПФ-0, ПФ-1, ПФ-2) из данных композиций были нанесены на металлические пластины из углеродистой стали (08пс) методом пневматического распыления. Для определения оптимальной температуры горячего отверждения покрытий, исследовали как термообработанные при двух разных температурах покрытия, так и не подвергнутые термообработке. Наиболее значимые для эксплуатации свойства покрытий представлены в таблице 1.

Как видно из приведенных данных, термическая обработка заметно повышает твёрдость покрытий, что, указывает на отверждение покрытий под действием указанных температур. Все термообработанные покрытия имеют достаточно хорошую твёрдость и высокую адгезию. Однако после термообработки твёрдость покрытий, в составе которых содержатся метилфенилсилоксановые звенья, ниже, чем покрытий на основе немодифицированного ПФССО. Все покрытия на основе исходного ПФССО обладают гидрофильной поверхностью, независимо от температуры

термообработки или ее отсутствия. Модификация ПФССО приводит к уменьшению гидрофильности поверхности, вплоть до образования гидрофобной поверхности у термообработанных покрытий. С увеличением содержания метилфенилсилоксановых звеньев тенденция к уменьшению гидрофильности проявляется сильнее.

Таблица 1. Физико-механические и физико-химические свойства покрытий ПФ-0, ПФ-1 и ПФ-2 в зависимости от температуры их обработки.

Маркировка	Температура обработки, °С	Краевой угол смачивания, градусы	Твёрдость*, отн.ед	Адгезия**, балл
ПФ-0	20	79	0,17	1
	270	87	0,54	1
	350	83	0,55	1
ПФ-1	20	88	0,07	1
	270	100	0,46	1
	350	97	0,47	1
ПФ-2	20	86	0,12	1
	270	99	0,46	1
	350	107	0,47	1

\*/Адгезию определяли по ГОСТ 31149-2014 и ISO 2409:2013; \*\*/Твердость – по ГОСТ Р 52166-2003 и ISO 1522:1998.

Материал покрытий ПФ-1 и ПФ-2 был исследован с помощью методов термического анализа в динамической атмосфере воздуха в интервале от комнатной температуры до 1000°С, скорость нагрева 20 °С/мин. Установлено, что основная деструкция материала покрытий начинается при температуре 515 °С и выше. Потеря массы составила 24% для ПФ-1 и 26% для ПФ-2.

Таким образом, подтверждена высокая термостойкость разработанных покрытий. Термообработка вплоть до 350 °С, как покрытий на основе исходного ПФССО, так и покрытий на основе ПФССО, модифицированного метилфенилсилоксановыми звеньями, не ухудшает показатели адгезии и твердости покрытий.

1. Копылов В.М. и др. Гидролитическая поликонденсация органохлорсиланов (обзор) // Высокомолекулярные соединения. 1995. Серия А. Т. 37, № 3, с. 394-416.

*Исследования выполнены в рамках темы НИР 0081-2022-0006 госзадания ИХС РАН.*

### **ДЕНДРИТНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ Ag НА ПОВЕРХНОСТИ c-Si В КАЧЕСТВЕ ГКР-АКТИВНЫХ ПОДЛОЖЕК ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВИРУСА ГРИППА А**

**Пригода К.В.<sup>1</sup>, Ермина А.А.<sup>1</sup>, Большаков В.О.<sup>1</sup>, Левицкий В.С.<sup>2</sup>, Табаров А.Т.<sup>3</sup>, Жарова Ю.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*ООО "НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике", Санкт-Петербург, Россия*

<sup>3</sup>*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

kristina\_prigoda@mail.ru

Пандемия COVID-19 выявила неподготовленность мировой системы здравоохранения к быстрым решениям вопросов дифференциальной диагностики SARS-Cov-2 и других респираторных инфекционных заболеваний [1]. Такая проблема была вызвана схожестью их клинических симптомов и необходимостью быстрой идентификации целевого патогена [2]. В связи с этим резко обострилась необходимость разработки не только более доступных, но и более технологически совершенных, универсальных и быстрых методик диагностирования [3].

В последнее время наметились тенденции в разработке новых универсальных методов детектирования патогенов. Главным направлением развития этих методик стало создание биосенсоров на основе различных наноструктур [4], в частности наноструктур, работа которых базируется на электромагнитном механизме гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Спектроскопия ГКР считается многообещающим методом обнаружения вирусных инфекций. Для усиления сигнала комбинационного рассеяния света (КРС) используются плазмонные структуры на основе металлических наночастиц/плёнок. Такие структуры позволяют детектировать различные

аналиты на ГКР-активных подложках в предельно низких концентрациях.

Вирусная оболочка содержит поверхностные белки, которые различаются аминокислотным составом и конформацией. Однако спектры КРС разных вирусов в буферной среде слабо отличаются, например, спектры различных штаммов вируса гриппа не имеют специфических пиков, поэтому метод спектроскопии ГКР не позволяет проводить их прямую классификацию. Для этого исследователи в данной области предлагают применять технологии машинного обучения [5].

В этой работе в качестве ГКР-активных подложек были предложены дендритные наноструктуры Ag на монокристаллическом кремнии (с-Si), изготовленные с помощью простого, воспроизводимого и недорогого метода химического восстановления AgNO<sub>3</sub> на поверхности с-Si с разным временем осаждения металла. Нами было успешно продемонстрировано сочетание многообещающего метода спектроскопии ГКР и технологии машинного обучения для обнаружения и дифференциации вируса гриппа А в буферной среде STE на изготовленных структурах.

Усиление сигнала КРС достигалось за счет возбуждения локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) и наличия «горячих точек» между плотно расположенными дендритными наноструктурами Ag. Исследуя изготовленные структуры методом многоугловой спектральной эллипсометрии были получены спектры эффективных показателя преломления и коэффициента экстинкции, по которым были определены положения ЛППР. Образец с самой развитой морфологией (наибольшее количество зародившихся дендритных структур) является наиболее перспективным в качестве ГКР-активной подложки, так как спектральное положение ЛППР данного образца находится на длине волны 658 нм, которое близко к длине волны возбуждения He-Ne лазера (633 нм). Спектральная близость этих двух параметров является одним из определяющих факторов для эффективной работы ГКР-активных структур. Для прямой классификации спектров ГКР вируса гриппа А в буферной среде STE использовались технологии машинного обучения, а именно алгоритмы метода опорных векторов и метода главных компонент. Для образца с самой развитой морфологией был установлен процент точности обнаружения вируса гриппа А – 76.6 ± 4.2 % при концентрации общего белка в исследуемом анализе 300 мкг/мл (по методу Лоури).

1. Mousavi S.M., Hashemi S.A., Parvin N. et al. Recent biotechnological approaches for treatment of novel COVID-19: from bench to clinical trial // Drug Metabolism Reviews. 2021. V.53. №.1. С.141-170.

2. Sharma R., Agarwal M. et al. Clinical characteristics and differential clinical diagnosis of novel coronavirus disease 2019 (COVID-19). Coronavirus Disease 2019 (COVID-19). Medical virology: from pathogenesis to disease control. Singapore: Springer, 2020.

3. Mousavi S.M., Hashemi S.A., Kalashgrani M.Y. et al. Recent advances in plasma-engineered polymers for biomarker-based viral detection and highly multiplexed analysis // Biosensors. 2022. V.12. № 5. 286.

4. Chandrasekar N., Balaji R., Perala R.S. et al. A brief review of graphene-based biosensors developed for rapid detection of COVID-19 biomarkers // Biosensors. 2023. V. 13. №. 3. 307.

5. Tabarov A., Vitkin V., Andreeva O. et al. Detection of A and B Influenza viruses by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy and machine learning // Biosensors. 2022. V. 12. №. 12. 1065.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 0040-2019-0012).*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ–КРЕМНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Ремеле В.Е.<sup>1,2</sup>, Митцев М.А.<sup>1</sup>, Кузьмин М.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

vremele@bk.ru

Тонкопленочные системы редкоземельный металл (РЗМ)–кремний представляют значительный интерес, так как в них возможно образование низкоразмерных структур с

необычными физико-химическими свойствами, таких как одномерные проволоки дисилицидов РЗМ [1] и многослойный силицен, интеркалированный атомами металла [2]. Также в системах РЗМ-Si(111) возможна реализация послойного роста пленки металла по механизму Франка–ван-дер-Мерве с очень низкой шероховатостью поверхности и химически резкой границей раздела с Si подложкой, что позволяет получать структуры, в которых происходит квантование энергии электронов [3].

В настоящей работе была создана модель, которая позволяет проводить количественный анализ данных электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), и на этой основе исследованы процессы и закономерности формирования границ раздела РЗМ (Yb, Eu, Sm, Gd) – Si(111) и -Si(100) при комнатной температуре, в частности, перемешивание в области межфазовых границ, их структура и стехиометрический состав. С помощью сравнения экспериментальных и расчетных данных был установлен ряд важных параметров указанных границ раздела: их протяженность, критическое покрытие для начала перемешивания, количество атомов подложки, протиффундировавших в растущую пленку металла, и т.д. Все эти данные позволили создать модели исследованных пленочных систем, а также выявить роль заполнения 4f-оболочки атомов РЗМ в процессах их формирования. Так, было показано, что интенсивность перемешивания при контакте РЗМ с Si определяется термодинамическими параметрами осаждаемых металлов и возрастает в ряду Yb→Sm→Gd.

Предложенная модель количественного анализа результатов ЭОС может быть применена также к другим тонкопленочным системам с реакционно-способными границами раздела.

1. Holtgrewe K. и др. Structure and one-dimensional metallicity of rare-earth silicide nanowires on Si(001) // Phys. Rev. B. 2019. Т. 99, С. 214104-7.

2. Tokmachev A.M. и др. Emerging two-dimensional ferromagnetism in silicene materials // Nature Communications. 2018. Т. 9. С. 1672-9.

3. Кузьмин М.В., Митцев М.А. Переход металл–полупроводник в нанопленках иттербия, индуцированный адсорбированными молекулами кислорода // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 7. С. 1189-1193.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРА И БЕРИЛЛИЯ С РЕНИЕМ

Рутьков Е.В., Галль Н.Р., Самсонова Н.С.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*  
kolomna.88@mail.ru

Исследование взаимодействия s-, p- элементов с поверхностью тугоплавких металлов важная практическая задача. Эти исследования лежат на стыке физического материаловедения, физики твёрдого тела, физики низкоразмерных систем и физики фазовых переходов. Ключевую роль в этих процессах играет образование поверхностных химических соединений (ПХС)- специфических адсорбционных состояний, которые возникают при взаимодействии различных атомов с поверхностью металлов, радикально меняющих свойства этой поверхности, особенно в отношении растворения атомов, то есть их перехода через диффузионный барьер [1]. Образование ПХС на внешних и внутренних поверхностях (границ зёрен) во многом определяют различия в физико-химических свойствах обычных и сверхчистых материалов [2].

Ранее мы исследовали образования и свойства ПХС Si, O, S, Al и др. с тугоплавкими металлами W, Re, Mo, Ir [3].

В настоящей работе изучается взаимодействие атомов Ве и Р с поверхностью (1 0 -1 0) Re. Опыты проводились в сверхвысоковакуумном оже-спектрометре высокого разрешения [4]. Образцом служили тонкие рениевые ленты размером 50x1x0.02 мм, которые текстурировали с выходом на поверхность грани (1 0 -1 0) с работой выхода 5,15 eV. Источником фосфора служила молекула PCl<sub>3</sub> [4].

Показано, что адсорбция атомов Ве и Р в области температур 1000 – 1200К приводит к образованию ПХС стехиометрии ReВе и ReР. При T ≥ 1200К ПХС разрушается. Оценка энергии связи атомов бериллия с рением даёт величину E ≈ 3,3 eV, поверхность полностью очищается от бериллия при T ≥ 1300К. В случае ПХС ReР - полное очищение поверхности происходит в диапазоне температур 1300 – 1850К, что соответствует изменению энергии десорбции от 3,3 eV до 5,1 eV.

Можно ожидать, что атомы Р и Ве и ПХС будут участвовать в конкурирующих процессах на поверхности рения с другими атомами при их совместной адсорбции, как это наблюдалось для многих пар атомов (Si, O, S, Al и др.), из состава поверхностных соединений при температурах обеспечивающих их возможную термоадсорбцию или растворение в объеме подложки [5].

Действительно, адсорбция атомов Si на ПВС ReP при T=1300K полностью удаляет фосфор с поверхности, при это образуется ПХС ReSi. Отметим, что оже-спектроскопия высокого разрешения позволяет различить хемосорбированную плёнку Ве (300K), интерметаллид (900K) и ПХС (1100K).

1. B.Witbeck, D.E. Spearot. // J. Appl. Phys. 2020. 127. 12514.
2. S. Clifford, Xu Guo-jib, C. Ingelbrecht, M.J. Pomeroy. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. 2002. A 480, 29.
3. Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. // ФТТ. Т.42, № 2, с. 186-189
4. N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, M.M. Usufov. // Appl. Surf. Sci. 93, 4, 353
5. Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. // ФТТ. 1996. Т. 38, №8, 2541.

## **СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ДИАНОВОГО РЯДА И МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМИННЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ**

*Спиридонова А.С.<sup>1,2</sup>, Мачульская Т.В.<sup>1,2</sup>, Пирожников П.Б.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Научно-исследовательский проектный институт лакокрасочных материалов и пигментов  
ООО «НИПРОИНС», Санкт-Петербург, Россия  
unvittagame@gmail.com*

Эпоксидные олигомеры являются важным классом соединений, широко используемых в рецептурах клеев, антикоррозионных покрытий и композитов. На текущий момент широко распространены несколько марок эпоксидных олигомеров, отличающихся молекулярной массой и типом бисфенола, при этом ассортимент отвердителей существенно разнообразнее. Одними из самых распространённых отвердителей являются алифатические амины, модификация которых является одним из возможных и легкорезализуемых методов химического инжиниринга [1]. В данной работе рассматриваются свойства покрытий, сформированных с модифицированными аминами типа основания Манниха (ОМ).

В работе осуществлен синтез и очистка ряда ОМ на основе *m*-ксилилендиамина (MXDA), фенола (Ф) – ПА-6 и его гомологов (*n*-третбутилфенола (ПТБФ) – ПА-2; нонилфенола (НОНФ) – ПА-9). Для сравнения влияния структуры амина на свойства покрытий было синтезировано ОМ на основе триэтилентетрамина (ТЕТА) и нонилфенола (ПА-7). Методика синтеза многократно описана в литературе. Структура и строение полученных соединений доказана методами ИК и ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии. Теоретический АНЭВ синтезированных ОМ ПА-2, ПА-6, ПА-9, ПА-7 составляет 100, 81, 123, 91 г/экв соответственно.

В таблице 1 приведены физико-механические свойства и жизнеспособность композиций полученных из эпоксидной смолы KER828 (Kumho, Южная Корея, ЕEW 187 г/экв) и синтезированных продуктов, взятых в эквивалентном соотношении. Отверждение проводили по следующему по режиму: 24 часа при комнатной температуре, 1 час при температуре 110-125°C.

Было установлено, что покрытие, сформированное с отвердителем на основе ТЕТА (ПА-7) по сравнению с аналогичным на основе MXDA (ПА-9) обладают более высокой прочностью при ударе, что может быть объяснено наличием дополнительного ароматического кольца в структуре последнего, а более высокая функциональность первого, по-видимому, объясняет меньшую эластичность. Фенольная составляющая ОМ оказывает влияние на свойства получаемых композиций, так наблюдается увеличение прочности по Эриксен в ряду ПА-6 - ПА-2 - ПА-9, что совпадает с увеличением длины алкильного радикала, который, предположительно пластифицирует материал. Более низкие показатели эластичности, прочности по Эриксен и прочности при ударе для ПА - 2 могут быть объяснены разветвлённой структурой третбутильного радикала, повышающего вероятность стерических затруднений при отверждении.

Таблица 1. Физико-механические свойства и жизнеспособность композиций.

ОМ	Структура отвердителя	Физико-механические свойства				Жизне- способность системы, мин ГОСТ 27271-2014
		Эластичность по ШГ, мм ГОСТ 6806-73	Прочность по Эриксен, мм ГОСТ 29309-92	Прочность при ударе, см ГОСТ 4765-202	Адгезия отрывом, МПа ГОСТ 32299- 2013	
ПА-2	ПТБФ+МХДА	1	4,6	2	16,12	23
ПА-6	Ф+МХДА	3	3,1	14	15,13	26
ПА-9	НОНФ+МХДА	1	6,4	10	16,91	23
ПА-7	НОНФ+ТЭТА	2	2,7	39	12,19	30
ТСП, мкм		60-70	170-200	170-200	900-1000	-

В таблице 2 представлены следующие свойства исследуемых композиций: температура стеклования ( $T_g$ , °C), температура инициации ( $T_i$ , °C) и пика ( $T_{\text{пика}}$ , °C) реакции отверждения, полученные методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Все полученные покрытия на основе МХДА имели значения  $T_i$  от 62 до 74°C, при этом максимальная  $T_i$  соответствует продукту на основе ПА-9 и составляет 74°C. Прослеживается следующая тенденция: с увеличением длины алкильного радикала в фенольном производном происходит увеличение  $T_i$ , следовательно, уменьшение реакционной способности, что, по-видимому, может быть связано с уменьшением рКа фенольного производного с 9,95 до 11,04 для фенола и нонилфенола соответственно.

Таблица 2. Свойства композиций, полученные методом ДСК.

ОМ	Структура отвердителя	$T_g$ , °C	$T_i$ , °C	$T_{\text{пика}}$ , °C
ПА-2	ПТБФ+МХДА	116	69	114
ПА-6	Ф+МХДА	106	62	106
ПА-9	НОНФ+МХДА	97	74	117
ПА-7	НОНФ+ТЭТА	103	65	108

Амин, используемый при синтезе ОМ вносит свой вклад в протекание процесса отверждения, так замена МХДА на ТЭТА (ПА-9 и ПА-7 соответственно) приводит к увеличению  $T_i$  на 6°C и снижению  $T_g$  на 9°C, что может быть обусловлено большей функциональностью второго, а, следовательно, большей вероятностью удачного столкновения молекул для протекания реакции.

1. Jinjun Z., Yun W., Na L. Epoxy adhesive with high underwater adhesion and stability based on low viscosity modified Mannich bases // Jiangsu: Nanjing Bote New Materials Co. 2017. P. 4-9.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОРГАНОСИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛФЕНИЛСИЛОКСАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЭПОКСИДНОЙ СМОЛОЙ И ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОМ**

Хамидулин Я.А.<sup>1,2</sup>, Красильникова Л.Н.<sup>1</sup>, Вошиков В.И.<sup>1</sup>, Ефимова Л.Н.<sup>1</sup>, Шилова О.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребениčkова,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
yarikh2001@mail.ru

Для защиты различных конструкций из металлов и сплавов, а также композитных материалов от воздействий окружающей среды успешно применяются защитные органосиликатные покрытия (ОСП). В ИХС РАН было разработано и исследовано гидрофобное ОСП на основе

кремнийорганического лака полидиметилфенилсилоксана (ПДМФС) с модифицирующими добавками – алифатической эпоксидной смолы YD-128 и полидиметилсилоксана (ПДМС) – 20 и 17 масс. %, по отношению к связующему, соответственно. В качестве наполнителей использовались слоистый гидросиликат тальк и пигмент оксид титана. Ранее было установлено, что синтезированное ОСП обладает хорошей атмосферостойкостью в условиях тропического климата (1 балл по ГОСТ 9.407) [1]. Оно обладает гидрофобностью, достаточной твердостью для ОСП холодного отверждения и является диэлектриком.

Целью данной работы было изучение термической устойчивости материала ОСП, как исходного, так и модифицированного эпоксидной смолой и ПДМС, по данным термического анализа.

Термический анализ – термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-термический (ДТА), проводили с использованием дериватографа системы Pauli, Paulic, Erdey со скоростью нагрева 3 °С/мин в диапазоне от 25 °С до 800 °С.

На рисунке 1 представлены кривые ТГ и ДТА. Как видно из рис.1а, заметная потеря массы образца начинается при температуре 165 °С, что связано не только с продолжающимся испарением остатков физически связанных органических растворителей и воды, образовавшейся в результате взаимодействия кремнийорганической основы с гидросиликатами, но и с началом испарения летучих продуктов деструкции кремнийорганического связующего. При 269 °С наблюдается скачок потери массы, совпадающий с максимумом первого экзотермического эффекта, соответствующего началу выгорания кремнийорганического полимера. Существенное монотонное изменение массы образца ( $\Delta m = 42,7\%$ ) происходит в температурном диапазоне (270–640) °С, вызванное последовательным протеканием процессов испарения летучих продуктов, деструкции и выгорания органической составляющей, что подтверждается несколькими максимумами на кривой ДТА. После нагрева до 800°С общая потеря массы составила ~ 51,1 %.

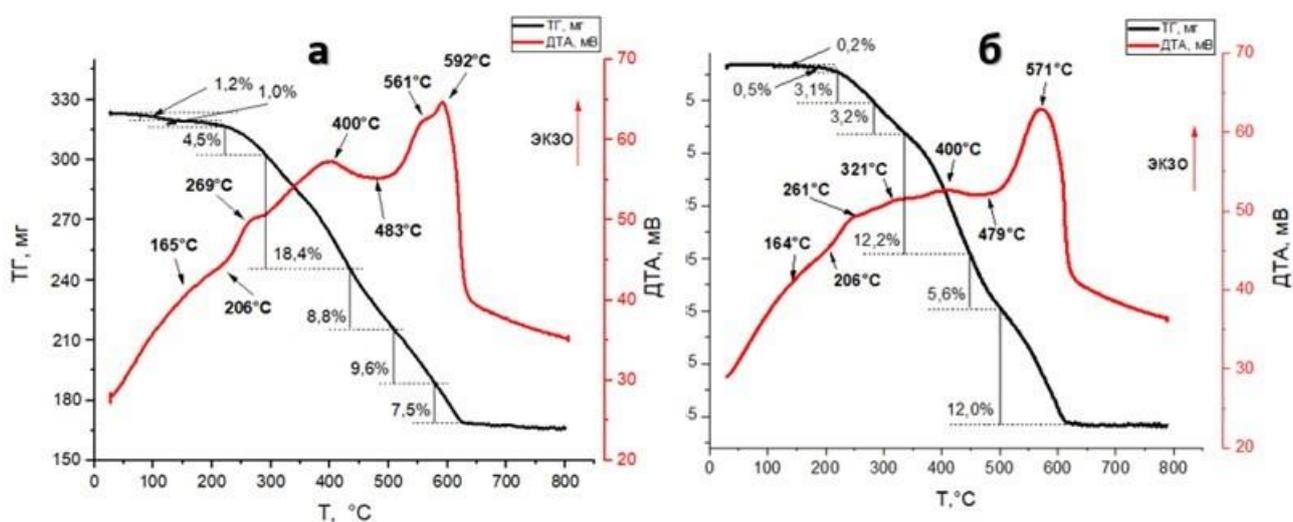


Рисунок 1 – Кривые ТГ (потеря массы) и ДТА (дифференциальная кривая нагревания) исследуемых покрытий: а- без эпоксидной смолы, б- модифицированное эпоксидной смолой и ПДМС

Из характера кривой ТГ покрытия, модифицированного эпоксидной смолой и ПДМС (рис. 1б), видно, что начало потери массы также начинается при температуре 165 °С. После нагрева покрытия до 800°С общая потеря массы составила ~ 36,8 %. Различия в потерях массы образцов можно объяснить тем, что у модифицированных покрытий на ранних этапах начинается плавление эпоксидной смолы, что изначально приводит к уменьшению пор и препятствует свободному испарению газообразных продуктов деструкции, а затем происходит карбонизация эпоксидного полимера под воздействие высокой температуры.

Кроме этих эффектов, для обоих покрытий наблюдается слабый минимум на кривой ДТА при 206 °С, который связан с началом деструкции кремнийорганической матрицы. Аналогично, для обоих образцов на участке от ~270 °С до ~570-590 °С проявляются экзотермические эффекты, вызванные выгоранием органической части материалов и превращением кремнийорганической основы материала покрытия в силикатную (560-590) °С.

На основании проведенных исследований можно констатировать о высокой термической

устойчивости как немодифицированного, так и модифицированного ОСП. Для обоих покрытий свойственно выгорание органической части до температуры 480°C и последующее спекание кремнийорганической матрицы. В модифицированном покрытии окончательный переход в керамическое состояние происходит быстрее (571 против 592 °С).

1. Хамидулин Я.А., Вошиков В.И., Красильникова Л.Н., и др. Атмосферостойкие органосиликатные покрытия для эксплуатации в условиях тропического климата // Сб. тезисов XIII научно-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2023». СПб.: СПбГТИ (ТУ), 2023. – С. 248.

*Исследования выполнены за счет средств темы НИР ИХС РАН 0081-2022-0006.*



**Органо-  
неорганические и  
полимерные  
материалы**



## МЕЗОПОРИСТЫЙ СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ДИВИНИЛБЕНЗОЛА И ХЛОРМЕТИЛСТИРОЛА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАНА, ЭТАНА И ПРОПАНА

Абарбанель Н.В., Зарубин Д.М., Марков А.Н., Воротынцев А.В., Петухов А.Н.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

abarbanel.natash@mail.ru

Как известно, физические и химические свойства легких предельных углеводородов (метан, этан, пропан) определяют их широкое применение во многих отраслях промышленности. Эти алканы являются основными компонентами природного, сланцевого, а также попутного нефтяного газов, ресурсы которых обеспечат достаточные запасы насыщенных углеводородов в обозримом будущем. Однако процесс разделения метана, этана и пропана требует больших затрат энергии, поскольку осуществляется низкотемпературной перегонкой. Энергоэффективной альтернативой является внедрение мембранных и абсорбционных технологий разделения [1]. В этом плане интерес представляют пористые полимерные сорбенты, возможность управления структурой которых (объемом и размерами пор, величиной удельной поверхности) позволяет получить набор сорбентов со свойствами, отвечающими различным задачам разделения [2]. Целью данной работы является исследование термодинамических характеристик адсорбции легких предельных углеводородов на полимерном сорбенте на основе дивинилбензола (ДВБ) и хлорметилстирола (ХМС).

Микросферы синтезировались методом суспензионной радикальной полимеризации. Для этого смесь мономеров (ДВБ и ХМС, 20:80 об.%) и порогазов (толуол и гексан, 50:50 об.%) диспергировали в водной фазе (раствор хлорида натрия 3 мас.% и поливинилового спирта 3 мас.%) с помощью верхнеприводной мешалки (частота вращения – 200 об/мин), соотношение объема водной фазы к органической – 3:1. Полимеризация проводилась при перемешивании в течение 24 ч при температуре 80 °С, инициатор полимеризации – AIBN.

Удельную поверхность и распределение пор по размерам определяли по изотермам адсорбции/десорбции азота, полученным на приборе Sorbi MS META (Россия). Для определения удельной поверхности был использован метод ВЕТ в интервале относительных парциальных давлений P/P0 0.06-0.2. Распределение пор по размерам определяли по изотерме адсорбции методом ВЖ, а общий объем пор определяли методом ВЖ в диапазоне относительного парциального давления P/P0 0.95-0.98. Установлено, что удельная поверхность изучаемых сорбентов составляет 34.9 м<sup>2</sup>/г, объем пор – 0.336 см<sup>3</sup>/г, диаметр пор – 7.87 нм.

Термодинамические характеристики: удельный удерживаемый объем ( $V_g$ ), константы адсорбционно равновесия (K) и селективность ( $\alpha$ ) были получены методом обращенной газовой хроматографии (ОГХ) на приборе Хромос GX-1000 в температурном диапазоне от 323.15 до 383.15 К. Полученные значения  $V_g$  представлены в таблице 1, значения K – в таблице 2.

Таблица 1. Удельные удерживаемые объемы при различных температурах на полимерном сорбенте ДВБ-ХМС

Т, К	$V_g$ , мл/г		
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
323.15	0.20	3.42	15.7
343.15	0.11	1.71	6.98
363.15	0.06	0.95	3.52
383.15	0.04	0.54	1.87

Таблица 2. Константы адсорбционно равновесия и селективность при различных температурах на полимерном сорбенте ДВБ-ХМС

Т, К	K, мкмоль/(г·атм)			$\alpha$		
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	K <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/K<sub>CH<sub>4</sub></sub></sub>	K <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/K<sub>CH<sub>4</sub></sub></sub>	K <sub>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/K<sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub></sub>
323.15	7.44	129	589	17.30	79.11	4.57
343.15	3.75	60.6	247	16.17	65.98	4.08
363.15	2.01	31.7	118	15.79	58.74	3.72
383.15	1.22	17.1	59.2	13.97	48.38	3.46

Полученные данные демонстрируют относительно низкие значения удельного удерживаемого объема, но в то же время и высокую селективность по парам этан/метан, пропан/метан и пропан/этан. Это свидетельствует о перспективности применения полярных сорбентов в задачах разделения углеводородов.

1. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world // Nature. 2016. V. 532. P. 435-437.

2. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. 168 с.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-79-10097) и Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSWR-2022-0008.*

## КОНЬЮГАТЫ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ С ДЕФЕРОКСАМИНОМ

*Доля Д.А., Дубашинская Н.В., Муравьев А.Н., Скорик Ю.А.*

*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*lemkke1291@gmail.com*

Разработка безопасных и эффективных антимикробных агентов является актуальным трендом, направленным на решение проблемы глобального роста микробной полирезистентности к антимикробным препаратам. Одной из стратегий улучшения биофармацевтических характеристик антибиотиков и снижения их лекарственной устойчивости является включение активных фармацевтических субстанций в состав полимерных носителей в виде конъюгатов или комплексов, а также использование различных вспомогательных веществ, которые потенцируют антимикробный эффект за счет собственной биологической активности [1]. Например, использование низкомолекулярных веществ (сидерофоров), которые способны хелатировать необходимые для жизнедеятельности микроорганизмов ионы  $Fe^{3+}$  и доставлять их в виде комплекса в микробную клетку, является одним из способов повышения эффективности антимикробных препаратов [2].

Целью данного исследования была разработка методики конъюгирования сидерофора дефероксамина с природным полимером гиалуроновой кислоты для получения полимерного наноносителя, способного потенциально усиливать антимикробную эффективность препаратов. Гиалуроновая кислота была выбрана в качестве биополимера, поскольку в нашей научной группе имеется положительный опыт ее использования для доставки пептидного антибиотика колистина [3, 4, 5]. Гиалуроновая кислота – нетоксичный, биосовместимый и биodeградируемый полисахарид, который имеет сродство к различным рецепторам, включая CD 44 и Stabilin 2, экспрессированным в области микробного воспаления и на поверхности макрофагов. Улучшение антимикробного потенциала гиалуроновой кислоты путем конъюгирования с сидерофорами позволит снижать эффективную терапевтическую дозу антимикробного агента, повышать профиль безопасности и снижать риск лекарственной резистентности.

Предлагаемые конъюгаты были получены методом карбодиимидной активации между карбоксильной группой гиалуроновой кислоты (молекулярная масса полимера 180 кДа) и аминогруппой дефероксамина в присутствии 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимида и N-гидроксисукцинимиды. В результате были получены производные со степенями замещения 5-8%, которые в водных средах формировали комплексы с ионами  $Fe^{3+}$  с гидродинамическим диаметром 800-900 нм и  $\zeta$ -потенциалом около -30 мВ, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных полимерных носителей для доставки пептидных антибиотиков.

1. Dubashynskaya N.V., Skorik Y.A. Polymyxin delivery systems: Recent advances and challenges // Pharmaceuticals. 2020. V. 13. №. 5. P. 83.

2. Wang C. et al. Metallo-sideromycin as a dual functional complex for combating antimicrobial resistance // Nature Communications. 2023. V. 14. №. 1. P. 5311.

3. Dubashynskaya N.V. et al. Hyaluronan-colistin conjugates: Synthesis, characterization, and prospects for medical applications // Int. J. Biol. Macromol. 2022. V. 215. P. 243-252.

4. Dubashynskaya N.V. et al. Hyaluronan/diethylaminoethyl chitosan polyelectrolyte complexes as carriers for improved colistin delivery // International Journal of Molecular Sciences. 2021. V. 22. №. 16. P. 8381.

5. Dubashynskaya N.V. et al. Hyaluronan/colistin polyelectrolyte complexes: Promising antiinfective drug delivery systems // International Journal of Biological Macromolecules. 2021. V. 187. P. 157-165.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20157-П).*

## СИНТЕЗ БИДЕНТАТНЫХ КИСЛОТ ЛЬЮИСА НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ 13 ГРУППЫ

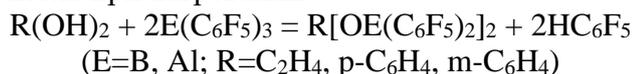
Казаков И.В., Кудина П.И.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*i.v.kazakov@spbu.ru*

Бидентатные кислоты Льюиса привлекают широкое внимание исследователей как селективные катализаторы [1, 2], компоненты высокомолекулярных комплексов [3] и селективных систем хозяин-гость [4]. Как правило, синтез бидентатных кислот представляет собой сложную задачу с применением алкилпроизводных элементов 13 группы, оловоорганических соединений и др. Такие подходы ограничены введением достаточно слабых кислотных центров на основе алкилпроизводных  $-ER_2$  ( $E=B-Ga$ ). Актуальной для каталитических применений является разработка простых методов синтеза бидентатных кислот Льюиса с сильными кислотными центрами.

Нами был реализован синтетический подход, заключающийся во взаимодействии доступных сильных кислот Льюиса  $E(C_6F_5)_3$  с диолами в среде неводных растворителей с последующим элиминированием пентафторбензола при нагревании:



Бидентатные кислоты на основе бора были выделены в чистом виде и охарактеризованы методами ЯМР- и ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа монокристаллов. В случае бидентатных кислот на основе алюминия были получены нерастворимые в большинстве органических растворителей соединения, по-видимому, представляющие собой продукты полимеризации.

Перспективность данного подхода заключается в возможности его расширения на синтез полидентатных кислот Льюиса и модификации гидроксильных групп органических полимеров введением сильных кислотных центров  $-OE(C_6F_5)_2$ .

1. Maruoka K., Bidentate Lewis acids for organic synthesis // Catalysis Today. 2001. V. 66. P. 33-45.

2. Kessler S.N., Neuburger M., Wegner H.A., Bidentate Lewis acids for the activation of 1,2-Ddiazines – a new mode of catalysis // Eur. J. Org. Chem. 2011. P. 3238-3245.

3. Horstmann J., Hyseni M., Mix A., Neumann B., Stammler H.-G., Mitzel N.W., From bidentate gallium Lewis acids to supramolecular complexes // Angew. Chem. Int. Ed. 2017. Vol. 56. P. 1-6.

4. Niermeier P., Blomeyer S., Bejaoui Y.K.J., Beckmann J.L., Neumann B., H.-G., Mitzel N.W., Bidentate boron-Lewis acids – selectivity in host-guest complex formation // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58. P. 1965-1969.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00597).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТРУКТУР С ОБЪЕМНЫМ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ

Хоршев Н.А., Павлова М.Д., Зорин И.А., Ламкин И.А., Тарасов С.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова*

*(Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия*

*nikitahorshev@yandex.ru*

Органические фоточувствительные структуры (ОФС) являются перспективной альтернативой используемых в настоящее время кремниевых фотодетекторов. Это связано с целым рядом преимуществ ОФС, например, возможностью регулировать ширину запрещенной зоны органических полупроводников, их относительно низкой стоимостью и простотой процессов

производства, а также возможностью создания ОФС на гибких подложках. Однако, на сегодняшний день основным препятствием для широкоформатного производства органических фоточувствительных структур является их высокая скорость деградации из-за различных внутренних и внешних механизмов.

Основные внешние факторы, вызывающие деградацию ОФС – проникновение в них молекулярного кислорода и воды, что определяет допустимые условия эксплуатации и решается инкапсуляцией структур [1]. С другой стороны, в процессе эксплуатации устройства проявляются уже внутренние факторы, наиболее значимыми из которых являются морфологическая нестабильность органических слоев, образование ловушек захвата, процессы диффузии активного вещества из анода и выделение тепла [2]. Уменьшить влияние данных механизмов на стабильность ОФС можно за счет создания более сложных и прочных цепочек в структуре путем модификации материалов активного слоя или за счет внедрения дополнительных донорных или акцепторных компонентов.

В работе представлены результаты исследования стабильности органических фоточувствительных структур с объемным гетеропереходом. В качестве акцептора был выбран [6,6]-метиловый эфир фенил-С<sub>61</sub>-масляной кислоты (PC<sub>61</sub>BM), являющийся одним из наиболее широко применяемых производных фуллерена [3]. В качестве донора использовался поли[N-9"-гепта-деканил-2,7-кар-базол-альт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1',3'-бензотиадиазола)] (PCDTBT), обладающий большой внутренней квантовой эффективностью, достаточно высокой растворимостью и температурной стабильностью [4]. Для улучшения стабильности структуры, в качестве дополнительного донора был использован фталоцианин меди (CuPc). Для создания исследуемых образцов использовались стеклянные подложки, с нанесенным слоем прозрачного проводящего оксида олова, легированного фтором (FTO). На подложки методом центрифугирования осаждался предварительно подготовленный раствор на основе смеси PCDTBT и PC<sub>61</sub>BM растворенной в хлорбензоле. К части подготовленного раствора был добавлен CuPc. В качестве второго контакта был использован эвтектический сплав на основе галлия, индия и олова (InGaSn).

Для исследования скорости деградации было произведено измерение пиковой фоточувствительности образцов на основе структур типов FTO/PCDTBT: PC<sub>61</sub>BM/InGaSn и FTO/PCDTBT:CuPc:PC<sub>61</sub>BM/InGaSn в течение 25 суток (рис. 1), при хранении в условиях внешней засветки и взаимодействия с атмосферным кислородом и водой. Существенное снижение чувствительности структуры с CuPc начинается только через 14 суток после создания. В течение 25 суток происходит снижение чувствительности образца на 32%. За тот же период времени образец типа FTO/PCDTBT: PC<sub>61</sub>BM/InGaSn почти полностью теряет фоточувствительные свойства, а активная деградация начинается уже через 6 суток.

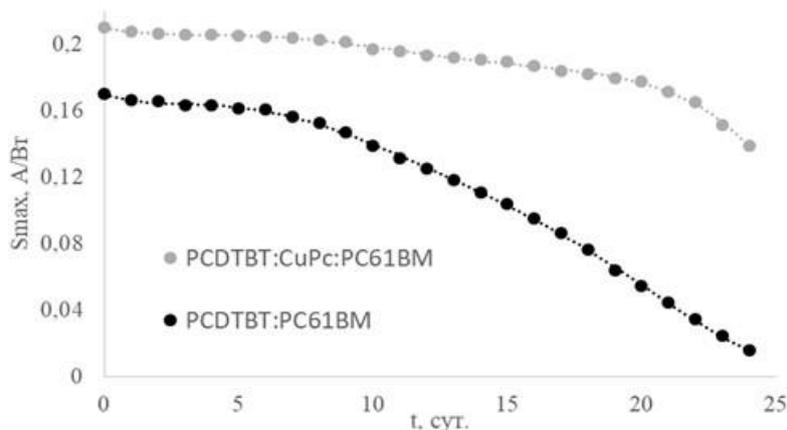


Рисунок 1 – Зависимость максимальной чувствительности исследуемых структур от времени

Можно сделать вывод, что воздействие внешней среды оказывает влияние на образец, вследствие чего происходит уменьшение фоточувствительности структуры, но в сравнении с характерным поведением органических структур без дополнительного донора, исследуемый образец с добавлением CuPc демонстрирует высокую стабильность, что может быть объяснено увеличением числа функциональных донорно-акцепторных связей в объемном гетеропереходе, а также образованием дополнительного энергетического уровня в структуре, за счет чего

увеличивается число гетеропереходов, что упрощает диссоциацию образованных экситонов даже при частичной деградации структуры.

1. Tyagi P., Srivastava R., Giri L.I., et. al. Degradation of organic light emitting diode: Heat related issues and solutions // *Synthetic Metals*. 2016. №. 216. С.40-50.
2. Гвоздкова Ю.Д., Гвоздкова И.А., Горбачев С.И. Оценка перспектив использования органических материалов в энергоустановках на основе солнечных батарей // *Строительство и техногенная безопасность*. 2021. №. 20(72). С.79-91.
3. Bernardo G., Melle-Franco M., Washington A.L., et. al. Different agglomeration properties of PC61BM and PC71BM in photovoltaic inks – a spin-echo SANS study//*RSC Advances*, 2020, Iss. 10, pp. 4512.
4. Roesch R., Eberhardt K.-R., Engmann S., et. al. Polymer solar cells with enhanced lifetime by improved electrode stability and sealing // *Solar energy materials and solar cells*, 2013, Vol. 117, pp. 59–66.

*Работа выполнена в рамках проекта № FSEE-2022-0016.*

### **СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКОГО ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА И СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ CuI-PPy**

Конаков А.О.<sup>1,2</sup>, Золотухина Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

<sup>2</sup>*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ, Минск, Беларусь*  
artjom7777@gmail.com

Экспрессное обнаружение формальдегида в сточных водах (особенно в диапазоне концентраций на уровне мкМ) является важной задачей экологической безопасности [1]. Наиболее удобным способом детектирования формальдегида является амперометрия. Одними из наиболее перспективных материалов-сенсоров являются системы на основе смешанных оксидов никеля и меди [2, 3].

Разложение галогенидов меди (I) в щелочной среде является одним из простых и малоизученных способов получения каталитических материалов на основе оксидов меди с возможностью варьирования достаточно большого числа параметров (плотность тока, потенциал, концентрация электролита, температура), что позволяет получать материалы с разной морфологией поверхности и фазовым составом. Авторами работы [4] был получен CuCl на поверхности Cu, а затем окислен методом циклической вольтамперометрии. Состояние поверхности, а также продукты окисления в данной работе не исследуются, описывается лишь теоретический механизм окисления CuCl до CuO. При этом, показано, что полученный таким способом материал обладает электрокаталитической активностью в отношении формальдегида. В работе [5] был получен органо-неорганический гибридный (ОНГ) материал CuI-PPy. Полимерная оболочка в гибридном материале CuI-PPy защищает частицы неорганической фазы от агрегации, а также препятствует потере активного компонента в раствор. Данная функция полимерной оболочки делает гибридные материалы более стабильными в работе по сравнению с материалами, состоящими из одной неорганической фазы.

Целью данной работы явилось получение материалов на основе смешанных оксидов меди и органо-неорганических гибридных материалов смешанный оксид меди –полипиррол методом электрохимического окисления исходных галогенидов CuI и CuI-PPy, а также изучение фазового состава полученных материалов.

Электроокисление CuI и CuI-PPy, нанесенных на стеклоуглеродный электрод капельным методом осуществляли в 0.1 М NaOH при 0.5 В по Hg/HgO (3М KOH). Данные РФА свидетельствуют о том, что полученный материал состоит преимущественно из фаз Cu<sub>2</sub>O и CuO. Наблюдается небольшое присутствие фазы CuI.

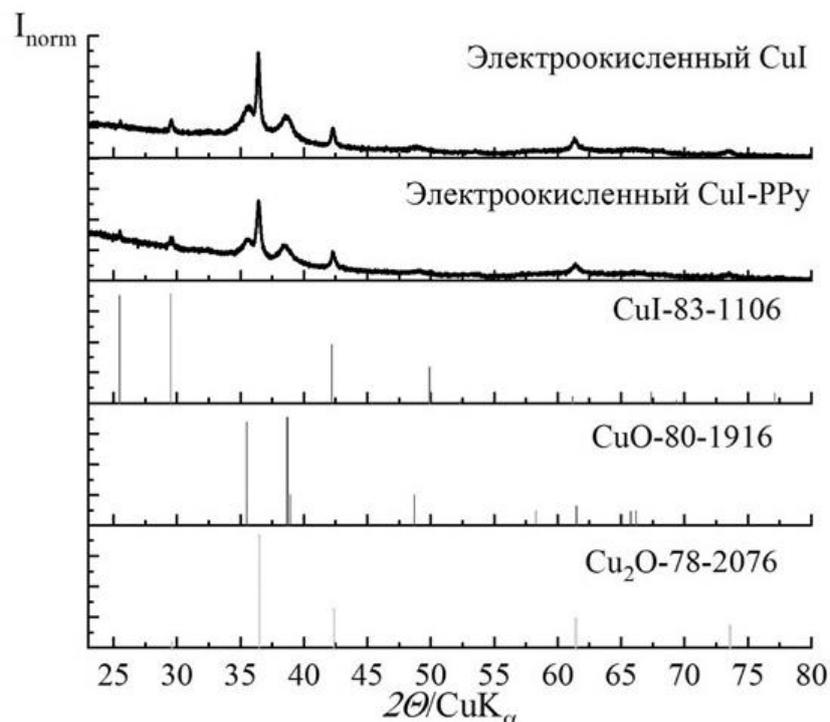


Рисунок 1 – РФА спектры электроокисленных CuI и CuI-PPy

Таким образом, полимерная оболочка не влияет на фазовый состав при электроокислении CuI-PPy.

1. Gor'kov, K. V. [et. al.] Palladium-polypyrrole composites as prospective catalysts for formaldehyde electrooxidation in alkaline solutions // *Electrochimica Acta* – 2020. № 345. P. 136164.

2. Daemi S., Moalem-Banhangi M., Ghasemi S. [et al]. An efficient platform for the electrooxidation of formaldehyde based on amorphous NiWO<sub>4</sub> nanoparticles modified electrode for fuel cells // *J. Electroanal. Chem. Elsevier*, 2019. Vol. 848, № March. P. 113270.

3. Momeni S., Sedaghati F. CuO/Cu<sub>2</sub>O nanoparticles: A simple and green synthesis, characterization and their electrocatalytic performance toward formaldehyde oxidation // *Microchem. J.* 2018. Vol. 143, № April. P. 64–71.

4. Ghasem Karim-Nezhad [et. al.] Electro-Catalytic Oxidation of Formaldehyde and Acetaldehyde on Copper Chloride Modified Copper Electrode // *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*. 2011. Vol. 3. №. 1. P. 1-13.

5. Konakov, A. O. [et. al.] One-pot synthesis of copper iodide-polypyrrole nanocomposites // *Chemosensors* – 2021. № 9 (3). – P. 56.

*Работа выполнена в рамках тематической карты № АААА-А19-119061890019-5 с использованием оборудования научного центра ФИЦ ПХФ и МЦ РАН (<https://www.icp.ac.ru/>).  
Конаков А. О. благодарит БРФФИ (проект № X23M-079).*

## ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ С VO<sub>2</sub> И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕНСОРИКЕ

Молева Н.В.<sup>1</sup>, Бобров А.В.<sup>1</sup>, Марфин Ю.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Тихоокеанский государственный университет, Хабаровск, Россия

molevanatalya.2002@gmail.com

Флуоресцирующие молекулы в настоящее время активно используются в качестве зондов для исследования физико-химических и биохимических систем из-за высокой чувствительности метода, также сильное влияние на спектральные характеристики люминофора оказывает окружающая среда. Одними из перспективных и наиболее исследуемых соединений в этой области является класс

открытоцепочечных олигопирролов – борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY). За счёт узких полос поглощения и флуоресценции, а также довольно простой модификации заместителей их применяют в различных областях науки и техники. Люминофоры на основе BODIPY обладают выраженным откликом на изменение природы окружения их используют как сенсоры на отдельные молекулы, среди которых, например, молекулы ацетона, этанола и бензола. Поэтому данные люминофоры могут найти применение в медицине для диагностики некоторых заболеваний, а также для мониторинга содержания паров ацетона и этанола в воздухе промышленных предприятий и лабораторных помещений. Но, большинство таких сенсоров – жидкофазные, что представляется эксплуатационно не удобным. Одним из способов решения данной задачи является иммобилизация молекул сенсоров в состав матриц-носителей.

В данной работе описывается получение материалов с мезо-фенил/пиридин/сукцинимид/дибутиламинофенил замещенных BODIPY в матрицах на основе этилцеллюлозы, фильтровальной бумаги и ПММА и исследование их сенсорных свойств.

В ходе работы получены различные гибридные материалы с иммобилизованными на них BODIPY и определено влияние паров летучих растворителей на изменение их флуоресцентных свойств. Для сукцинимид-замещенного BODIPY показана возможность использования в качестве определения свежести продуктов питания, таких как курица и рыба. Доказана возможность использования гибридных материалов с BODIPY люминофором в качестве сенсора на наличие паров ацетона и бензола.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (грант No. МД-2300.2022.1.3).*

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОЛАНА И ЕГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ И ГЕЛЕ

Новицкий Г.О.<sup>1</sup>, Медведева А.А.<sup>1</sup>, Ведерников А.И.<sup>1</sup>, Лобова Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

georg.nov97@gmail.com

Известно, что условно-жесткие молекулы, обладающие внутренней полостью — кавитанды - способны вмещать внутрь полости молекулу - «гостя», образуя комплекс включения (кавитат). При этом изменяется локальное микроокружение молекулы-«гостя», и кавитат начинает проявлять новые физико-химические свойства [1], отличные от свойств исходных молекул.

Комплексы включения толана были исследованы методами электронной спектроскопии в водно-спиртовых растворах, биосовместимых силикатных гелях на основе THEOS и методом РСА в кристаллической фазе.

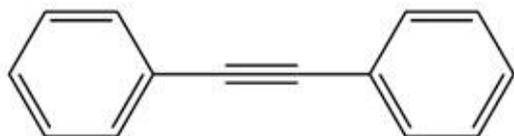


Рисунок 1 (а) – Структура толана

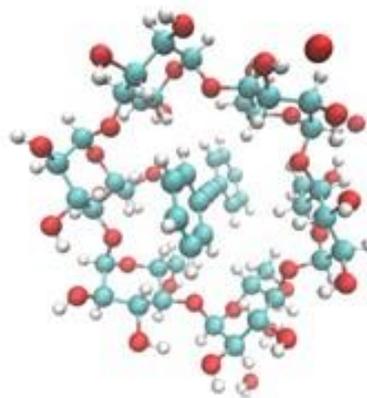


Рисунок 1 (б) – Структура комплекса толан@ $\alpha$ -циклодекстрин полученная методом РСА

Методами флуоресцентного и спектрофотометрического титрования была оценены константы толан@( $\alpha/\beta/\gamma$ )-циклодекстрин в смеси этанол-вода (объемное соотношение 70:30).

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов толана с циклодекстринами

Комплекс	$\alpha$ -циклодекстрин	$\beta$ -циклодекстрин	$\gamma$ -циклодекстрин
$\lg K_a$	1,5 $\pm$ 0,3	1,7 $\pm$ 0,3	2,4 $\pm$ 0,3

Проведённые исследования показали, что комплексы включения толан@( $\alpha/\gamma$ )-циклодекстрин сохраняются в структуре геля, что является признаком устойчивости микроокружения молекулы-гостя, сформированного посредством слабых взаимодействий.

Полученные системы могут использоваться для исследования структурно-неупорядоченных материалов и для создания сенсорных материалов.

1. Cyclodextrin Cavity Size Effect on the Complexation and Rotational Dynamics of the Laser Dye 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole: From Singly Occupied Complexes to Their Nanotubular Self-Assemblies. J. Phys. Chem. B 2006, 110, 16428-16438.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ НОВЫХ СУЛЬФАТОВ И СЕЛЕНАТОВ ЦИНКА, МЕДИ, МАРГАНЦА И МАГНИЯ С БЕТА-АЛАНИНОМ

Позгалова Ю.С.<sup>1,2</sup>, Сийдра О.И.<sup>1,2</sup>, Гришаев В.Ю.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет, Москва, Россия  
st087031@student.spbu.ru

Как правило, аминокислоты в растворах ведут себя как цвиттер-ионы, активизируя свои функциональные группы в зависимости от pH среды. Изучение особенностей кристаллохимии солей аминокислот с различными металлами представляет большой интерес. Цепочки аминокислотных остатков являются основной составной частью полипептидов и белков, из которых состоят живые организмы на планете Земля. Сульфаты меди бета-аланина являются перспективными пищевыми добавками в свиноводстве. Отметим, что кристаллическая структура для части из них не известна или изучена слабо. Целью настоящей работы являлось изучение реакционной способности бета-аланина в кислых средах (pH<5).

Синтез соединений  $M\text{TO}_4 \cdot \beta\text{-Ala}$  проводили изотермическим испарением растворов, содержащих сульфат или селенат двухвалентного металла и бета-аланин в мольном соотношении 1:1. Для подавления образования вязких некристаллизующихся гелей к раствору добавляли небольшое количество серной или селеновой кислоты. Синтез соединений  $(\beta\text{-AlaH}^+)_2M(\text{TO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  проводили испарением растворов, содержащих аминокислоту, сульфат или селенат металла и серную (селеновую) кислоту в мольном соотношении 2:1:2.5.

Структуры получившихся 10 новых соединений получились разнообразными. Однако все получившиеся структуры можно разбить на несколько групп, а также выявить корреляции между кислотностью среды кристаллизации нового соединения и мотивом структурной архитектуры. Большинство структур построены на основе хелатных комплексов либо с одним, либо с двумя лигандами, координированными к атомам кислорода карбоксильной группы. Ни в одном соединении аминокислотная группа не образует химических связей с другими атомами. Наиболее распространенным мотивом в полученных структурах является цепочечный:  $[M(\text{H}_2\text{O})_2(\text{TO}_4)_2]^{2-}$ , где  $M = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Mg}$ ;  $T = \text{S}, \text{Se}$ . Такие цепочки впервые были описаны в структуре минерала крэнкита  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Некоторые соединения обладают смешанной структурой, где полиэдры в различных комбинациях образуют другие мотивы. Один из полученных сульфатов и один из селенатов являются изоструктурными. Отсняты Рамановские спектры новых соединений и выполнен микронзондовый анализ.

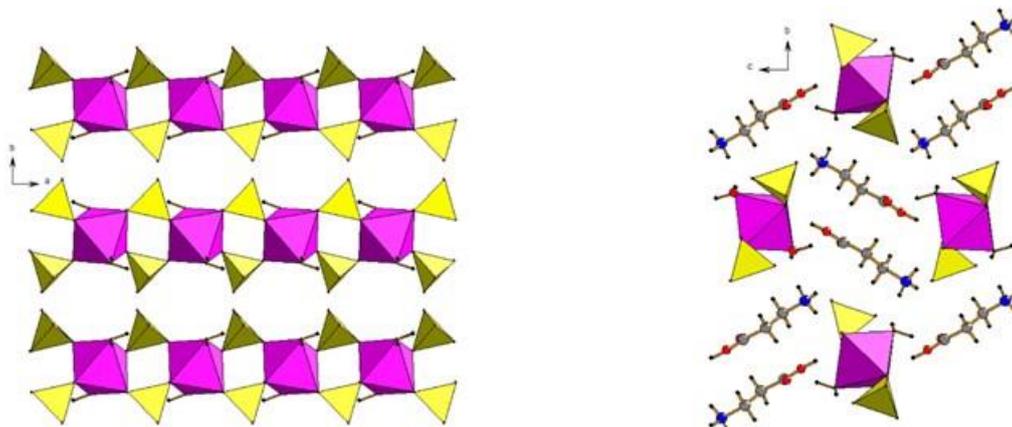


Рисунок 1 – Цепочка  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]^{2-}$  (слева) и общая проекция структуры соединения  $(\beta\text{AlaH}^+)_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$  (справа)

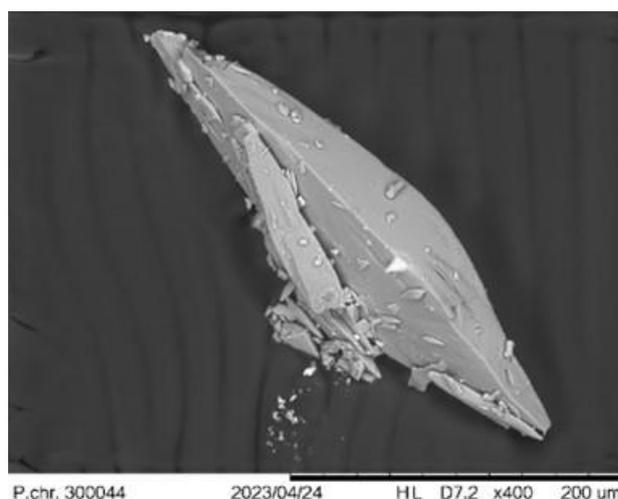
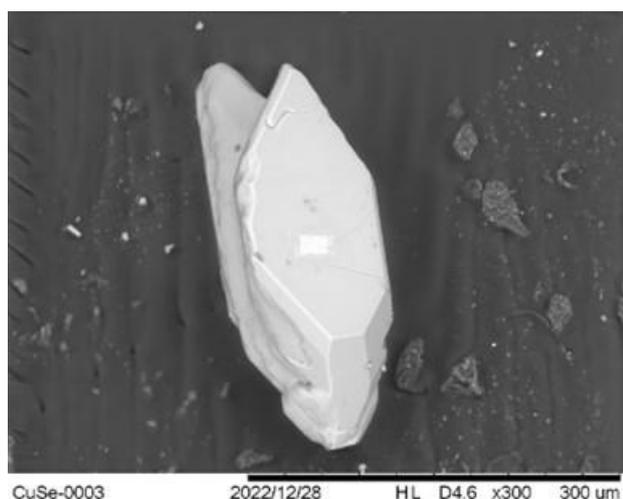


Рисунок 2 – Фотографии кристаллов  $[\beta\text{AlaCu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SeO}_4)]$  и  $[\beta\text{AlaZn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$  под растровым электронным микроскопом

*Благодарим ресурсные центры СПбГУ за техническую поддержку в выполнении исследований.*

## УВЕЛИЧЕНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ В ПЕРЕМЕННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Пахотин В.А.<sup>1</sup>, Семенов С.Е.<sup>1</sup>, Сударь Н.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия  
moritohayama96@gmail.com

Полимеры широко используются в технике в качестве электрической изоляции. Известно, что электрическая прочность полимеров в переменном поле существенно ниже, чем в постоянном [1]. Долговечность полимеров (время до пробоя  $T_b$ ) в переменном электрическом поле определяется рекомбинационными процессами [2]. При этом энергия, выделяемая в процессе рекомбинации зарядов, расходуется для возбуждения синглетных и триплетных состояний полимерных молекул [3]. Выделение энергии в процессе безызлучательной релаксации триплетных состояний вызывает разрывы химических связей в макромолекулах, сопровождающиеся образованием свободных радикалов. В последнее время предложен ионизационный механизм электрического пробоя полимеров, заключающийся в ионизации макромолекул в электрическом поле [2]. Ионизация облегчена наличием глубоких ловушек электронов в полимерах и понижением потенциала ионизации молекул из-за дебаевского экранирования в образующейся электронно-дырочной плазме. С позиций ионизационного механизма разрушения полимеров в электрическом поле очень важным

является то, что потенциал ионизации свободных радикалов понижен по сравнению с потенциалом ионизации исходных молекул. Поэтому при образовании свободных радикалов процесс формирования в полимерном диэлектрике твердотельной плазмы ускоряется. Образование свободных радикалов приводит к снижению долговечности полимерных материалов в переменном поле.

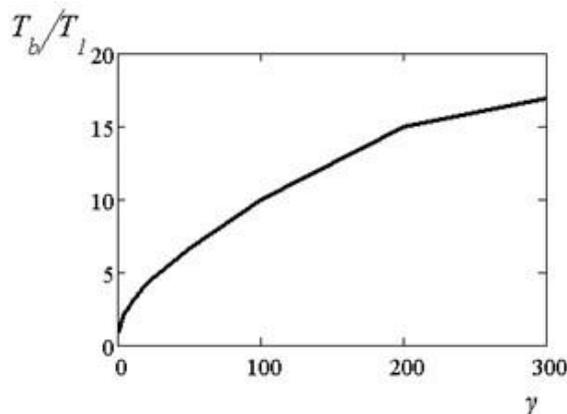


Рисунок 1 – Относительная долговечность ПЭТФ при увеличении вклада нерадиационной релаксации триплетных состояний полимера

Создание условий, при которых повышается вероятность излучательной релаксации триплетных возбужденных состояний, приводит к увеличению долговечности полимеров в электрическом поле. Такие условия реализуются, когда в полимер добавляются молекулы фосфоресцирующих материалов, например, комплексы с атомами металлов, характеризующиеся большим спин-орбитальным взаимодействием. Энергия триплетных возбуждений макромолекул полимера эффективно передается молекулам добавок, когда триплетный уровень макромолекул на энергетической шкале лежит выше триплетного уровня молекулы добавки [4,5]. Поэтому необходимо предварительно определить энергию триплетных состояний полимера и допанта. В качестве обоснования предлагаемого способа расчетным путем выполнено сравнение долговечности полимера на примере полиэтилентерефталата (ПЭТФ) без подавления нерадиационной релаксации триплетных уровней и с преобразованием нерадиационных переходов в радиационные. Для этого в систему уравнений, описывающих накопление зарядов и радикалов в полимере под действием электрического поля [2], добавлен член, учитывающий скорость распада триплетных состояний. На рис. 1 представлена зависимость увеличения долговечности полимера от степени уменьшения вклада нерадиационной релаксации триплетных состояний полимера  $\gamma$ , где  $T_l$  долговечность при  $\gamma = 1$ . Из рисунка видно, что при увеличении  $\gamma$  долговечность полимера возрастает так, что уже при  $\gamma = 100$  долговечность возрастает в 10 раз. Долговечности в постоянном поле соответствует  $\gamma = \infty$ .

Таким образом, сущность предлагаемого метода заключается в допировании полимера молекулами других материалов, при этом предварительно определяют энергии триплетных состояний полимера и допанта, сравнивая их, причем энергия триплетных состояний полимера должна быть выше энергии триплетных состояний допанта и этот допант должен быть фосфоресцирующим материалом, а его концентрацию в полимере определяют экспериментально, например, по максимальной интенсивности фосфоресценции полимера в электрическом поле. Предлагаемый метод позволяет существенно увеличить срок службы полимерной изоляции в переменном электрическом поле.

1. Mazzanti, G., Montanari, G.C., Dissado, L.A. Electrical aging and life models: the role of space charge. // IEEE Trans Dielectr Electr Insul, 2005, Vol. 12, № 5, pp. 876–890.

2. Закревский В.А., Пахотин В.А., Сударь Н.Т. Долговечность полимеров в переменном электрическом поле // ЖТФ, 2020, Т. 90, № 2, С. 251-256.

3. Barton M., Kirby-Smith J.S., Magee J.L. Comparative Effects of Radiation. New-York – London, John Wiley and Sons, 1960 p. 130.

4. Baldo M.A., O'Brien D.F., Thompson M.E. and etc. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. // Nature, 1998, Vol. 395, № 10, pp. 151-154.

5. Пахотин В.А., Семенов С.Е., Сударь Н.Т. Способ получения полимерного диэлектрика. Заявка на изобретение № 2023121403 от 15.08.23.

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕТРАГАЛОГЕНИДОВ ГЕРМАНИЯ С 4,4'-БИПИРИДИЛОМ

Шевченко А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st093562@student.spbu.ru

Координационные полимеры являются перспективными материалами для хранения газов, катализа, очистки и разделения веществ. Большинство таких соединений, известных на данный момент, содержат в своей структуре неорганические фрагменты с переходными металлами [1]. Однако создание координационных полимеров возможно и на основе различных соединений р-элементов, в частности, тетрагалогенидов элементов 14-ой группы.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны координационные полимеры тетрагалогенидов германия  $\text{GeX}_4$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) с бифункциональным донором 4,4'-бипиридилем ( $\text{bipy}$ ). Ввиду неустойчивости  $\text{GeX}_4$  по отношению к гидролизу и окислению кислородом воздуха синтезы проведены в цельнопаянных вакуумированных системах прямым взаимодействием реагентов без использования растворителя. При мольном соотношении реагентов 1:1 образуются комплексы, которые по данным рентгеноструктурного анализа представляют собой 1D-полимеры  $(\text{GeX}_4 \cdot \text{bipy})_\infty$ . В обоих полимерах атомы германия находятся в октаэдрическом окружении; атомы галогенов занимают экваториальные положения, атомы азота лигандов – аксиальные положения (рис. 1). Пиридиновые кольца лежат в одной плоскости, в то время как в молекуле свободного  $\text{bipy}$  они повернуты друг относительно друга (значения двугранных углов  $34.6(3)^\circ$ ;  $-17.8(3)^\circ$ ) [2]. Длина донорно-акцепторной связи  $\text{Ge-N}$  в комплексе с хлоридом ( $2.0704(19) \text{ \AA}$ ) меньше, чем в комплексе с бромидом ( $2.103(4) \text{ \AA}$ ), что согласуется с большей акцепторной способностью  $\text{GeCl}_4$  по сравнению с  $\text{GeBr}_4$ .

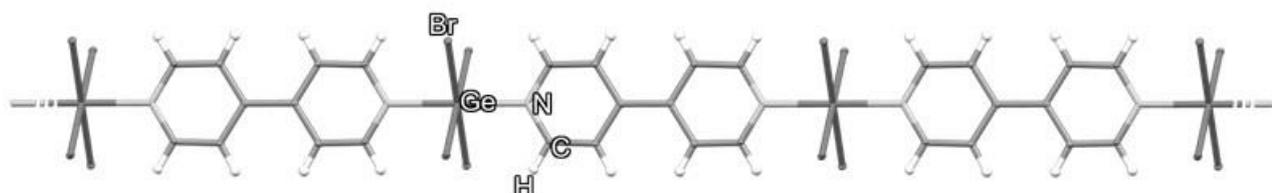


Рисунок 1 – Структура полимера  $(\text{GeBr}_4 \cdot \text{bipy})_\infty$  в кристалле

1. Kitagawa S., Kitaura R., Noro S. Functional Porous Coordination Polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 2334-2375.

2. Boag N.M., Coward K.M., Jones A.C., Pemble M.E., Thompson J.R. 4,4'-Bipyridyl at 203K // *Acta Crystallogr. C.* 1999. Vol. 55. P. 672-674.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00196). Рентгеноструктурный анализ проведён в РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

## СОЗДАНИЕ ПРОТОТИПОВ АНТЕННЫХ ЛИНЗ НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ

Тимошенко М.В.<sup>1</sup>, Балабанов С.В.<sup>1</sup>, Сычев М.М.<sup>1,2</sup>, Дьяченко С.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия  
timoshe-mikhail@mail.ru

В радиокомплексах СВЧ диапазона с активной фазированной решеткой (АФАР) используются антенны оптического типа, в частности, линзовые, среди которых можно выделить антенны, изготовленные из диэлектрических материалов. Особый интерес представляют собой сферические линзы, позволяющие формировать требуемую диаграмму направленности, например, узконаправленную, в любом направлении, осуществлять с ее помощью сканирование пространства путем перемещения излучателя или коммутации нескольких излучателей, расположенных вблизи ее поверхности. Такие линзы пригодны для формирования многолучевых диаграмм направленности,

что важно для многих приложений.

Согласно классификации, приведенной в [1], сферические линзы могут быть изготовлены из однородного и неоднородного диэлектрика. В случае использования однородного диэлектрика не представляется возможным сформировать на раскрыве линзы плоский волновой фронт, который соответствует узкой диаграмме направленности. Для изготовления таких линз используются диэлектрические материалы с относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  от 1,5 до 2,0.

До последнего времени все попытки создания ЛЛ сводились к максимально возможному приближению реальных характеристик диэлектриков к идеальному закону, что делалось различными способами. Наиболее распространённый способ изготовления такой линзы – разбивка объёма сферы на слои из однородного материала (шаровые слои), диэлектрическая проницаемость которых увеличивается от внешнего радиуса сферы к центру.

Довольно сложная технология производства многослойных структур, отличающихся электрофизическими характеристиками слоев – одна из основных технологических трудностей при изготовлении антенн на основе ЛЛ, долгое время сдерживала развитие данного направления антенной техники.

В последние годы благодаря прогрессу в области материаловедения и совершенствованию технологии производства необходимых компонентов линзовых антенн возник очередной всплеск интереса к линзе Льюнеберга.

В данной работе предложен новый подход, основанный на изготовлении линз сотовой (поллой) структуры методом 3D печати с непрерывно изменяющейся по радиусу плотностью заполнения пространства и соответственно непрерывным градиентом электрических свойств. Таким образом используя сотовые структуры нового поколения можно не только получить требуемые оптические характеристики, но и существенно облегчить изделие сохранив высокими прочностные характеристики.

Разработан термоэластопласт, наполненный 40% масс. диоксида титана для увеличения диэлектрической проницаемости композиции. Сотовые образцы изготавливались с заполнениями объёма 20% и 100%.

1. Зелкин Е.Г., Петрова Р.А. Линзовые антенны. М. Советское радио 1974г. 280 с.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).*

## 1D ПОЛИМЕРЫ $\text{SnX}_4$ (X = Cl, Br) С ПИРАЗИНОМ

Зефирова П.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

st086859@student.spbu.ru

Металлорганические координационные полимеры (metal organic frameworks, MOF) представляют собой кристаллические координационные полимеры, структура которых образована ионами металлов, соединенных полидентатными органическими мостиковыми лигандами. Величина пор в MOF может варьироваться путем замены металло-центра или лигандов, что делает возможным дизайн пористых полимеров под конкретные задачи [1].

Тетрагалогениды элементов 14 группы являются кислотами Льюиса и образуют донорно-акцепторные комплексы с основаниями Льюиса, в частности с N-донорами. Такие соединения, как правило, представляют собой аддукты  $\text{EX}_4 \cdot 2\text{L}$  (L – монодентатный лиганд) и  $\text{EX}_4 \cdot \text{LL}'$  ( $\text{LL}'$  – бидентатный лиганд) [2]. Однако с бифункциональными лигандами возможно образование MOF. Так, в работе [3] синтезированы комплексы  $\text{SnX}_4$  (X = Cl, Br) с пиразином (pyz) состава 1:1, для которых по результатам ИК- и КР-спектроскопии авторы предполагают полимерную структуру, однако структурные характеристики соединений не установлены. Поэтому в данной работе были синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $(\text{SnX}_4 \cdot \text{pyz})_\infty$  (X = Cl, Br).

В связи с тем, что  $\text{SnX}_4$  (X = Cl, Br) гидролизуются на воздухе, синтез MOF проводили в вакуумированных цельнопаянных стеклянных системах прямым взаимодействием реагентов. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что комплексы  $(\text{SnX}_4 \cdot \text{pyz})_\infty$  (X = Cl, Br) являются 1D полимерами, в которых пиразин координирован к двум разным молекулам  $\text{SnX}_4$

(X = Cl, Br). По результатам масс-спектрометрии установлено, что переход полимеров в пар сопровождается их практически полной диссоциацией.

1. Aguirre-Diaz L.M., Reinares-Fisac D., Iglesias M., Gutierrez-Puebla E., Gandara F., Snejko N., Monge M.A. Group 13th metal-organic frameworks and their role in heterogeneous catalysis // *Coord. Chem. Rev.* 2017. Vol. 335. P. 1-27.

2. Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. Molecular complexes formed by halides of group 4,5, 13-15 elements and the thermodynamic characteristics of their vaporization and dissociation found by the static tensimetric method // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. P. 2031-2077.

3. Goldstein M., Unsworth W.D. Infrared and Raman spectra ( $3500-70\text{ cm}^{-1}$ ) and Mössbauer spectra of some pyrazine complexes of stannic halides // *Spectrochim. Acta.* 1971. Vol. 27. P. 1055-1064.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-13-00196). Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ были проведены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

## ГИДРОГЕЛЕВЫЕ СИСТЕМЫ МЕДИКО-БИОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Жидоморова К.А.<sup>1,2</sup>, Семивеличенко Е.Д.<sup>3</sup>, Спиридонова З.А.<sup>2</sup>, Красиков В.Д.<sup>1</sup>,  
Ивкин Д.Ю.<sup>3</sup>, Еремин А.В.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-петербургский государственный технологический институт (ТУ),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет,  
Санкт-Петербург, Россия  
zhidomorovak@gmail.com

Кожа является первичным барьером физической и иммунной защиты организма, а ее повреждения – механические и/или термические, - могут быть фатальными. В случае ожоговых травм происходит денатурация входящих в ее состав белков, обезвоживание тканей, тромбоз поверхностных кровеносных сосудов, и как результат – гибель клеток и повреждение тканей, что при неблагоприятных обстоятельствах приводит к возникновению вторичных инфекций. Процесс заживления ран кожи достаточно сложен и включает в себя взаимодействие между различными типами клеток, гормонами роста, цитокинами и стабильным поступлением ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  [1].

Несмотря на все современные достижения, задача по созданию идеальной повязки, способной эффективно поддерживать водный баланс раны, поддерживать заживление и уменьшать рубцевание кожных ран, особенно - ожогов, труднозаживающих хронических ран, венозных язв, язвы диабетической стопы, пролежней – является особенно актуальной. Хорошо известно, что ион  $\text{Ca}^{2+}_{\text{solv}}$  является фактором коагуляции в процессе гемостаза и сигнальным фактором, управляющего клеточными функциями клеток, однако его роль в процессах заживления травм дермы относительно малоисследована [2]. Ранее были показаны примеры положительного влияния пептидных комплексов меди на процессы регенерации тканей кожи [3].

В настоящем исследовании (продолжении работы [4]) сделана попытка прояснить влияние обоих факторов на скорость и особенности заживления ран в модели термического ожога III-ей степени у лабораторных крыс. Для этого были синтезированы металл-полимерные комплексы меди(II) и получена серия водных гидрогелевых препаратов на основе интермолекулярного комплекса поливинилпирролидон – полиэтиленгликоль (PVP/PEG, Mw  $10^6/400$ ), содержащих модельный комплекс кальция с триэтиленгликолем  $[\text{Ca}(\text{TEG})_2](\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  и/или иономер  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMEDA})_2]\text{HPVP}$  (Рис. 1, где TMEDA = N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, HPVP = частично гидролизированный PVP, содержащий ~4% мольн. карбоксилатных групп).

В исследовании были использованы аутбредные лабораторные крысы самцы (n=50), которые были рандомизированы в 10 групп. 9 групп после моделирования были подвергнуты лечению

(№ 1-8 – экспериментальные препараты, № 9 – группа сравнения, 10 группа – патология без лечения).

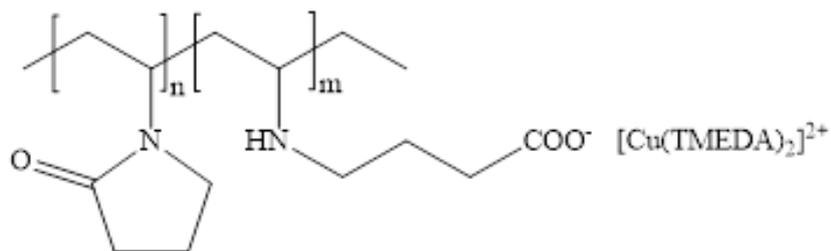


Рисунок 1 – Иономер  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMEDA})_2\text{HPVP}$

Перед моделированием животные были выбриты в области ожога (крестцовая и область хвоста), далее - наркотизированы смесью препаратов Ксилазин-Золетил (инд. дозировка). Ожог моделировался металлическим округлым предметом ( $350^\circ\text{C}$ ,  $D=25$  мм) с минутной экспозицией. Экспериментальные препараты и препарат сравнения наносились на поврежденный участок кожи (0,2 мл) каждой особи ежедневно. Для регистрации динамики заживления раны пораженный участок оценивался и измерялся.

В наиболее успешных экспериментальных группах животных, получавших чисто гидрогелевый препарат (- «основу») и основу, содержащую иономерный комплекс  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{TMEDA})_2]\text{HPVP}$  результат превосходил Депантенол<sup>®</sup> по индексу заживления – в 3 раза, по скорости уменьшения площади раневой поверхности - в 2 и 4 раза, соответственно. Остальные группы показали эффект схожий, в пределах погрешности, с Депантенолом<sup>®</sup>. Наихудший эффект был зафиксирован в экспериментальной группе, получавшей гидрогелевый препарат с комплексом  $[\text{Ca}(\text{TEG})_2](\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$  в концентрации, кратно превосходящей физиологическую ( $\sim 120$   $\mu\text{M}$ ).

Можно сделать вывод об общей перспективности направления использования гидрогелевых препаратов на основе биосовместимых полимеров для лечения ожоговых и хронических ран, как хорошей основы, способной поддерживать водный баланс раны и создавать защитную пленку. Иономерные комплексы металлов могут заметно интенсифицировать процессы регенерации тканей.

1. Dehkordi A.N., Babaheydari F.M., Chehelgerdi M., Dehkordi S.R. Skin tissue engineering: Wound healing based on stem-cell-based therapeutic strategies // Stem Cell Res. Ther. 2019. Т. 10. №. 1.С.111

2. Subramaniam T., Fauzi M. B., Lokanathan Y., Law, J. X. The Role of Calcium in Wound Healing // International Journal of Molecular Sciences. 2021. Т. 22. №. 12. С. 6486.

3. Buffoni F., Pino R., Dal Pozzo A. Effect of tripeptide-copper complexes on the process of skin wound healing and on cultured fibroblasts// Arch Int Pharmacodyn Ther. 1995. Т. 330. №. 3.С.345-360.

4. Семивеличенко Е.Д., Ермолаева А.А., Пономаренко В.В., и др. Исследование эффективности действия препаратов на основе молекулярных комплексов аденозин-полимер на модели термического ожога // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2022. Т. 11. №. 3. С.209-219.

**Новые  
стеклообразные и  
стеклокристаллические  
материалы**



**ВЛИЯНИЕ ЛИТИЯ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$   
СТЕКЛОКЕРАМИКИ**

Бабкина А.Н., Зырянова К.С., Кузьменко Н.К., Шеремет В.Г., Игнатъев А.И.  
НИЦ Оптического материаловедения, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия  
babkina.anastasya@bk.ru

В работе было исследовано влияние концентрации окиси лития на кинетику кристаллизации и спектральные свойства щелочно-алюмооборатной стеклокерамики, активированной ионами хрома. Была синтезирована серия стекол системы  $(100-x) \cdot (22,7 \text{ K}_2\text{O} - 22,7 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 45,4 \text{ V}_2\text{O}_5 - 0,3 \text{ Sb}_2\text{O}_3 - 0,05 \text{ Cr}_2\text{O}_3 - 8,8 \text{ F}) - x\text{Li}_2\text{O}$ , где  $x = 0; 2,3; 4,5; 6,8; 9,1; 11,5; 13,8; 16,1; 18,4$  мол.%. Стекло было синтезировано при температуре  $1340^\circ\text{C}$  в течение 1 часа с перемешиванием расплава платиново-родиевой мешалкой. Синтез стеклокерамики производился в два этапа: первый этап при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 10 часов, второй этап при температуре  $600^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

Кинетика кристаллизации стекол была исследована методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Температура стеклования составов лежит в области  $420-470^\circ\text{C}$ . В области  $600-700^\circ\text{C}$  наблюдаются экзотермические реакции. Для большинства составов в интервале температур экзотермических реакций протекают три параллельных процесса: двумерная нуклеация по Авраами-Ерофееву, а также двумерная и трехмерная кристаллизация с минимальной энергией активации порядка  $150-200$  кДж/моль. В процессе термообработки в матрице стекла выделяется кристаллическая фаза  $\text{LiAl}_7\text{V}_4\text{O}_{17}$ . Доля образовавшейся кристаллической фазы для образцов с содержанием лития менее 6,8 мол. % равна нулю, а для стекол при увеличении содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  от 6,8 до 18,4 мол. % кристалличность материала увеличивается от 27 до 69 %. По спектрам поглощения стеклокерамики рассчитана напряженность кристаллического поля, значение которой возрастает от 2,25, что соответствует стеклу, до 3,55 с увеличением содержания  $\text{Li}_2\text{O}$ , что соответствует ионам  $\text{Cr}^{3+}$  в сильном кристаллическом поле. Спектры люминесценции имеют три полосы с максимумами при 685, 700 и 715 нм. Кинетика затухания люминесценции описывается суммой двух экспонент с временами затухания 0,5-0,7 и 5-8 мс. Квантовый выход люминесценции стеклокерамики увеличивается вместе с содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  до 50 % при 16,1 мол.%  $\text{Li}_2\text{O}$ . Таким образом, щелочно-алюмооборатная стеклокерамика, легированная хромом, является перспективным материалом для создания источников излучения в красной и ближней ИК областях спектра.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-72-10036).  
Автор выражает благодарность Кульпиной Е.В. за проведение спектральных исследований.*

**АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
СИСТЕМЫ  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$**

Балабанова Е.А.<sup>1</sup>, Тюрнина Н.Г.<sup>1</sup>, Лопатин С.И.<sup>1,2</sup>, Шугуров С.М.<sup>1,2</sup>, Тюрнина З.Г.<sup>1</sup>, Полякова И.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,  
balabanova.e.a@yandex.ru

Материалы на основе системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (SAS), благодаря своим свойствам, обладают широким потенциалом для применения в различных технологических и научных областях, делая их полезными, в частности, при передаче или приеме сигналов без искажений или потерь [1].

Для выбора оптимальных составов материалов, основанных на системе SAS, необходимо получить информацию о их физико-химических свойствах в широком интервале температур.

В данной работе были синтезированы образцы в области концентраций от 90 до 10 мол. % оксида стронция и мольном соотношении оксидов алюминия и кремния,  $x(\text{Al}_2\text{O}_3): x(\text{SiO}_2)$ , равных 3:2, 1:1 и 1:2, методом твердофазового синтеза (ТФС) при температуре  $-1250^\circ\text{C}$  и изотермической выдержке 12 часов. Все синтезированные образцы были идентифицированы методом рентгенофазового анализа (РФА), с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2. Результаты РФА согласуются с фазовой диаграммой, представленной в работе [2].

Для полученных образцов в системе SAS были определены температуры плавления, плотность, открытая пористость, модуль Юнга, температурный коэффициент линейного расширения, диэлектрическая проницаемость. Для изучения процессов парообразования и

определения термодинамических свойств синтезированных образцов был применен метод высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии [3].

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов, синтезированных при температуре 1250 °С в течение 12 часов в системе SAS.

Температура плавления, °С	1475-2335 (±20)
ТКЛР, $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (30-720 °С)	5.00-13.27(± 5%)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2.94-4.21(± 0.001)
Модуль Юнга, ГПа	50-155 (± 3%)
Открытая пористость, %	7-40 (± 2%)
Диэлектрическая проницаемость, $f=10^{10}$ Гц 20 °С	5-13
Тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$ , $f=10^{10}$ Гц 20°С	0.033-0.038

В результате исследования процессов парообразования образцов системы SAS было установлено, что наименее летучим компонентом системы является оксид алюминия. Летучести оксидов кремния и стронция приблизительно одинаковы. Определение активностей компонентов конденсированной фазы, значений энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса в широком диапазоне составов показало, что при температуре 1727 °С изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Для муллита ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) определена величина стандартной энтальпии образования, равная  $-6869 \pm 160$  кДж/моль [4].

Анализ полученных данных свидетельствует о перспективности разрабатываемых материалов в различных технических областях, например авиакосмической. Установлено, что наиболее привлекательной и обладающей оптимальными характеристиками областью являются составы с концентрацией оксида стронция порядка 30-60 мол. %. Проведение систематических исследований физико-химических свойств в системе SAS позволит получить эффективные и перспективные радиопрозрачные материалы на основе данной системы.

1. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор). // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24-37.

2. Dear P.S., Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  // Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg. 1957. 50 N 11, P. 3-13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.

3. Sidorov L.N., Lopatin S.I. High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry. // Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017. P. 95-102.

4. Tyurnina N.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., Balabanova E.A. Vaporization and the Thermodynamic Properties of the  $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  System // Glass Physics and Chemistry. 2023. Vol. 49. No. 1. P. 41-49.

## **ОСОБО ЧИСТЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДОВ ГЕРМАНИЯ И ГАЛЛИЯ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ДИАПАЗОНА 5–15 МКМ**

Вельмузов А.П., Тюрина Е.А., Суханов М.В.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятовых РАН, Нижний Новгород, Россия  
velmuzhov.ichps@mail.ru*

Интерес к стеклам на основе теллуридов германия и галлия обусловлен их высокой прозрачностью в спектральном диапазоне 2–25 мкм в форме объемных образцов и 5–15 мкм в форме волоконных световодов. Этому диапазону соответствуют окна прозрачности атмосферы Земли, максимум интенсивности излучения тела человека (9.1 мкм) и полосы поглощения органических и неорганических соединений. Поэтому такие стекла в форме окон, линз и волоконных световодов могут использоваться в приборах ночного видения, устройствах контроля производственных процессов, экологического мониторинга, в оборудовании для медицинской диагностики.

Важнейшим свойством стекол на основе теллуридов германия, определяющим потенциал их

практического применения, является содержание примесей, поглощающих и рассеивающих инфракрасное излучение. Наиболее типичной для этих стекол является примесь кислорода, химически связанного с германием (поглощение на 8.13 и 13.07 мкм), теллуридом (13.6, 14.5 мкм), галлием (15-20 мкм) и другими компонентами. Традиционный способ получения особо чистых стекол взаимодействием простых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах не позволяет достичь низкой концентрации этих примесей, что ограничивает их практическое применение.

Целью исследования была разработка новых способов получения особо чистых стекол на основе теллуридов германия и галлия, обеспечивающих содержание примеси кислорода на уровне не более 0.01 ppm(wt). Разрабатываемые способы включают: 1) синтез теллурида германия(II) пропусканием паров теллура над гранулами германия; 2) плавление шихты с редкоземельным элементом (РЗЭ) как геттером для связывания примеси кислорода; 3) загрузка нелетучих компонентов шихты методом химического транспорта. Конкретными объектами исследования были стекла систем Ga-Ge-Te, Ge-Se-Te-I и Ge-Te-AgI.

Решена важная научная проблема сохранения заданного химического состава шихты при получении особо чистых стекол на основе теллуридов германия. Это было достигнуто за счет фундаментального подхода, заключающегося в обеспечении постоянного избытка теллура в паровой фазе при испарении теллурида германия(II). Технологически это условие реализуется путем раздельной конденсации Te и GeTe при дистилляционной очистке расплава  $Ge_xTe_{100-x}$  и их последовательного испарения.

Теоретически обосновано и экспериментально показано, что РЗЭ позволяют существенно снизить содержание примеси кислорода в стеклах, химически связанного с германием, теллуридом и галлием. В качестве наиболее перспективных геттеров предложено использовать Y, Gd, Lu, Tm, Dy, Tb и Ho. Преимуществами РЗЭ по сравнению с традиционно используемым алюминием являются: более полное удаление при дистилляции расплава теллура и халькогенидного стекла; отсутствие интенсивных полос поглощения от оксидов в области прозрачности стекол; меньшая травящая способность по отношению к реактору из кварцевого стекла.

Разработаны методики загрузки нелетучих компонентов шихты методом химического транспорта с использованием йодида галлия(III) и йодида германия(IV) в качестве транспортирующих агентов при температурах не выше 750 °С. Это впервые позволило реализовать вакуумную загрузку всех компонентов шихты на основе теллуридов германия и галлия, являющуюся необходимым условием получения особо чистых халькогенидных стекол.

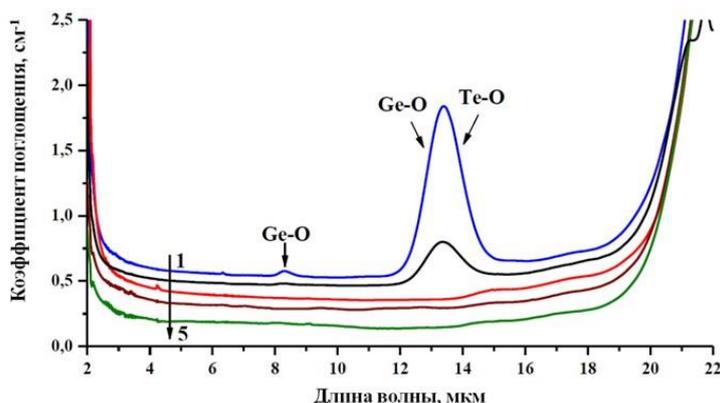


Рисунок 1 – Спектры поглощения стекол на основе теллуридов германия и галлия, полученные различными способами: 1 – традиционное плавление простых веществ; 2 – добавление РЗЭ без химического транспорта нелетучих компонентов шихты; 3, 4, 5 – добавление РЗЭ и химический транспорт с использованием йодидов германия и галлия в качестве транспортирующих агентов

С использованием разработанных способов получены образцы стекол систем Ga-Ge-Te, Ge-Se-Te-I и Ge-Te-AgI в форме стержней диаметром 7–10 мм и длиной до 150 мм. Спектры поглощения некоторых образцов приведены на рис. 1. Типичное содержание примеси кислорода в полученных стеклах находилось на уровне 10 ppb(wt); в лучших образцах <1 ppb(wt).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10104).*

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БАРИЕВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ НЕОДИМА И СЕРЕБРА**

Ветчинников М.П.<sup>1</sup>, Шахгильдян Г.Ю.<sup>1</sup>, Озерова А.И.<sup>1</sup>, Ларионов П.С.<sup>2</sup>, Сигаев В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

vetchinnikov.m.p@muctr.ru

Одним из бурно развивающихся направлений современного оптического материаловедения является разработка оптических материалов на основе стекол с редкоземельными (РЗ) активаторами, которые могут быть использованы в качестве активных сред источников лазерного излучения, люминофоров для источников «белого» света на основе светодиодов и др. [1]. Известно, что интенсивность люминесценции РЗ ионов может быть изменена за счет эффекта локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) наночастиц благородных металлов [2]. Однако результаты многочисленных работ, направленных на изучение данного феномена в стеклах различного состава, на сегодняшний день не позволяют однозначно установить механизмы усиления или тушения люминесценции РЗ ионов наночастицами благородных металлов, что показывает необходимость в проведении новых исследований.

В данной работе были изучены спектрально-люминесцентные свойства бариевофосфатных стекол состава  $49\text{BaO}-49\text{P}_2\text{O}_5-2\text{SnO}$  с добавками 3 мол. %  $\text{Ag}_2\text{O}$  и 0,1-0,5 мол. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Анализ спектральных характеристик синтезированных стекол показал возможность трехкратного увеличения интенсивности полос люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  на длинах волн 875 и 1060 нм (возбуждение на длине волны 350 нм) при введении добавки  $\text{Ag}_2\text{O}$  и последующей термообработке стекол при температуре 425 °С в течение 2 ч. Обработка стекол в интервале температур 450-600 °С привела к тушению их люминесценции и возникновению полосы ЛППР наночастиц серебра. Исходя из полученных данных, было сделано предположение о том, что в синтезированных стеклах усиление люминесценции ионов  $\text{Nd}^{3+}$  обеспечивается доплазмонными кластерами  $\text{Ag}_m^{x+}$ , эффективно переносящими энергию возбуждающего излучения на ионы  $\text{Nd}^{3+}$ . Дальнейшее повышение температуры обработки стекол способствует росту кластеров  $\text{Ag}_m^{x+}$  до состояния наночастиц, вызывая тушение интенсивности люминесценции стекол за счет деактивации возбужденных состояний ионов  $\text{Nd}^{3+}$  поверхностными плазмонами.

1. Soltani I., Hraiech S., Horchani-Naifer K. и др. Effect of silver nanoparticles on spectroscopic properties of  $\text{Er}^{3+}$  doped phosphate glass // Optical materials. 2015. Т. 46. С. 454-460.

2. Strohhofner C., Polman A. Silver as a sensitizer for erbium // Applied Physics Letters. 2002. Т. 81. № 8. С. 1414-1416.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и БРФФИ (проект № 20-53-04037).*

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ В СИСТЕМЕ  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$**

Дыбин Н.А.<sup>1</sup>, Фарзиев Т.В.<sup>1</sup>, Марков В.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

nikitadybin@yandex.ru

Активно развивается класс устройств – твердотельный эмиттер. Такие источники могут использоваться в локальной (зондовой) имплантации, а также для аэрокосмического применения [1]. В случае перспективы использования в качестве основного элемента электростатических двигательных установок необходима как можно большая масса иона. Одним из наиболее подходящих кандидатов – серебро, одновалентный ион с относительно маленьким радиусом и массой равной 107,8682 а.е.м., также разработке серебро-ионных электролитов способствует значительное большее количество литературы по этим электролитам, в сравнении, например, с золото-ионными электролитами.

В ионных эмиттерах свойства твердотельных электролитов должны соответствовать следующим требованиям: устойчивость к кристаллизации; высокая ионная проводимость при рабочей температуре (от  $10^{-4}$  См); отсутствие токсичных элементов, химическая устойчивость к атмосферным газам и влаге, работа без существенной деградации от 100 часов.

В нашей работе в качестве серебро-проводящего электролита было предложено использование стеклообразной системы  $\text{Ag}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  с подвижными ионами серебра. В данном электролите оксид серебра является источником ионов серебра, стеклообразователями являются оксид кремния и оксид фосфора, оксид алюминия выполняет роль сеткообразователя.

Ранее данная система была исследована авторами в статье [2], в которой исследовали влияние оксида алюминия на свойства стеклообразной системы (удельную ионную проводимость, температуру стеклования). Нами же исследовано влияние оксида кремния на свойства данной системы.

Таким образом, целью работы являлось изучение влияния оксида кремния в системе  $30\text{Ag}_2\text{O} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - (60-x)\text{SiO}_2 - x\text{P}_2\text{O}_5$  на такие физико-химические характеристики, как: удельная ионная проводимость и энергия активации. Синтез стекол осуществляли в корундовых тиглях, помещенных в высокотемпературную печь при температуре  $1400^\circ\text{C}$  в течение 90 минут.

Определение удельной ионной проводимости исследуемых стекол осуществляли с использованием метода импедансной спектроскопии, годографы имели форму полуокружности с поляризационной веткой от блокирующих электродов. Пример годографа импеданса представлен на рисунке 1 а, наличие полукруга и поляризационной ветки характеризует преимущественной ионный тип проводимости.

Далее была построена температурная зависимость логарифма удельной ионной проводимости оксидных стекол (рисунок 1 б). Из него видно, что с увеличением содержания оксида кремния, увеличивается удельная проводимость, так, при температуре в  $200^\circ\text{C}$  образец с содержанием 2,5 Si обладает удельной проводимостью равной  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $5\text{SiO}_2$  обладает удельной проводимостью равной  $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ , а образец содержащий 7,5Si –  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ .

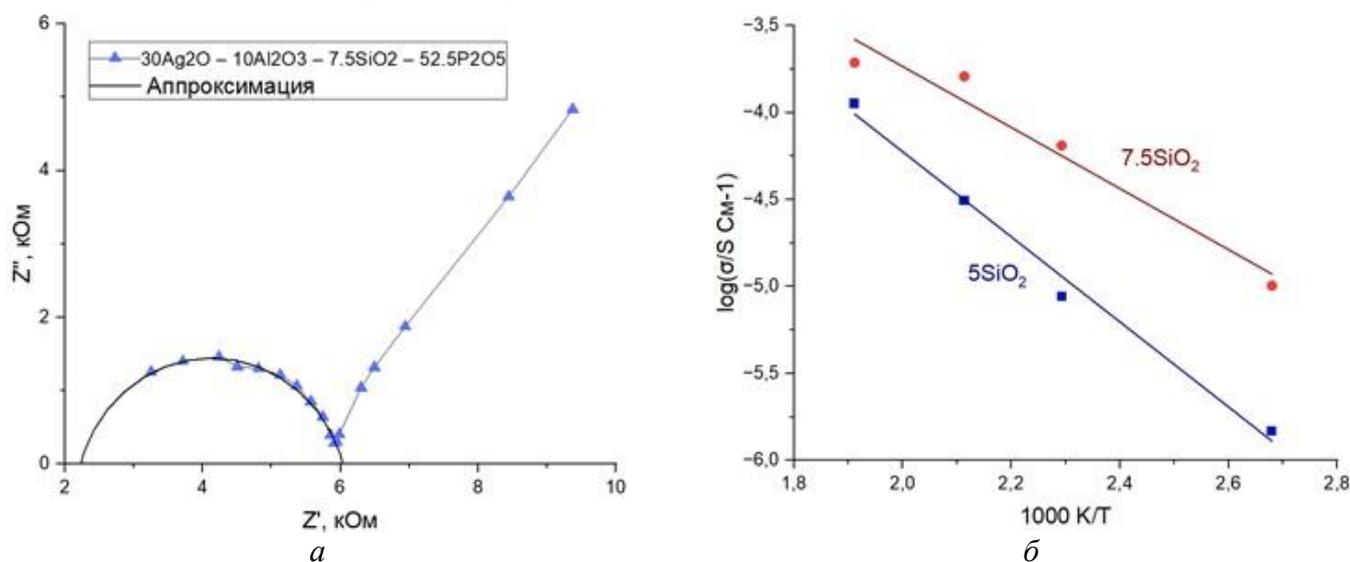


Рисунок 1 – (а) годограф импеданса состава  $30\text{Ag}_2\text{O} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - 7,5\text{SiO}_2 - 52,5\text{P}_2\text{O}_5$  при  $200^\circ\text{C}$ ; (б) температурная зависимость логарифма удельной ионной проводимости стекол

По итогу проделанной работы было оценено влияние оксида кремния на физико-химические характеристики стеклообразной системы  $30\text{Ag}_2\text{O} - 10\text{Al}_2\text{O}_3 - (60-x)\text{SiO}_2 - x\text{P}_2\text{O}_5$ . В будущем планируется измерить ионный ток с поверхности ионного эмиттера.

1. Толстогузов А.Б. и др. Источники ионов на основе низкотемпературных ионных жидкостей для аэрокосмического применения, нанотехнологии и микрозондового анализа // Приборы и техника эксперимента. 2015. 1. С. 5-20.

2. Pradel A., Ribes M. Ionic conductive glasses // Materials Science and Engineering: B. 1989. P. 45-56.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-01232).*

**ОБЛАСТЬ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПСЕВДО ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{ZnWO}_4$**

Замятин О.А.<sup>1</sup>, Лексаков Д.А.<sup>1,2</sup>, Краснов М.В.<sup>1</sup>, Носов З.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*  
xef7@mail.ru

Многокомпонентные теллуридные стекла привлекают внимание многих ученых благодаря возможности изготовления из них перспективных материалов для волоконной оптики и фотоники [1]. Они обладают хорошей термической и химической стабильностью, высокими значениями линейного и нелинейного показателя преломления, широким окном прозрачности и хорошими люминесцентными свойствами [2].

Прекурсорами для синтеза стекол выступали сложные оксиды теллура(IV), молибдена(VI), висмута(III) и вольфрама(VI):  $\alpha\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ ,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{ZnWO}_4$ . Смешанные в заданном мольном соотношении эти макрокомпоненты расплавились в интервале температур от 800 до 900 °С, а затем расплав выливался в специальную форму для отжига стекла.

Установлено, что  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 - \text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} - \text{ZnWO}_4$  система проявляет высокую стеклообразующую способность при закалке расплава и позволяет получать стекло, содержащее до 85 %(мол.)  $\text{ZnWO}_4$ , при произвольном соотношении двух других макрокомпонентов.

Аморфная структура образцов установлена методом рентгенофазового анализа: на рентгенограммах наблюдается широкой гало, свидетельствующее об образовании стеклообразной фазы.

Методом гидростатического взвешивания была определена плотность синтезированных стекол, и она располагается в диапазоне от 5.20 г/мл для состава  $(\text{Te}_2\text{MoO}_7)_{85.5}(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})_{4.50}(\text{ZnWO}_4)_{10.0}$  и до 5.66 г/мл для состава  $(\text{Te}_2\text{MoO}_7)_{45.5}(\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12})_{24.5}(\text{ZnWO}_4)_{30.0}$ . Также показано, что для каждой серии образцов с заданным мольным соотношением  $\text{Te}_2\text{MoO}_7 : \text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  наблюдается рост ее значения при увеличении концентрации  $\text{ZnWO}_4$  в стекле.

Исследование термических свойств стекол выполнено при помощи системы синхронного термического анализа Shimadzu DTG-60H со скоростью нагрева 10 °С/мин. Установлено, что температура стеклования образцов псевдо тройной системы располагается в диапазоне значений температуры от 327 до 348 °С и зависит от содержания тугоплавкого сложного оксида  $\text{ZnWO}_4$ .

Исследование фазовых превращений в шихте в тройной системе выполнялось путем нагревания смеси указанных сложных оксидов до заданной температуры и выдерживания при ней в течение нескольких часов. Установлено, что до 400 °С на рентгенограммах проявляются рефлексы, характерные для исходных сложных оксидов, а выше этой температуры для образцов с содержанием  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$  более 45 %(мол.) происходит исчезновение основных пиков, и рентгенограммы характеризуются широким аморфным гало, обусловленное стеклообразной формой  $\beta\text{-Te}_2\text{MoO}_7$ .

Изучено формирование фаз в результате принудительной кристаллизации стекол при повышенной температуре. Показано, что для образцов, богатых  $\text{Te}_2\text{MoO}_7$ , он образует самостоятельную кристаллическую фазу с характерными рефлексами и, кроме того, наблюдается его взаимодействие с вольфрамом цинка по уравнению:



с образованием фазы сложного оксида  $\text{ZnTeMoO}_6$ .

Исследованы оптические свойства синтезированных стекол: Спектры пропускания зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн от 350 до 3200 нм и на ИК-Фурье спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 в диапазоне волновых чисел 380 – 7800  $\text{cm}^{-1}$ . Установлено, что по мере снижения концентрации молибденсодержащих компонентов в стекле происходит повышение пропускающей способности материала и смещение коротковолновой границы в сторону меньших длин волн. Подобная закономерность связана с частичным восстановлением атомов молибдена (VI) до более низких состояний окисления:  $\text{Mo}^{+5}$ ,  $\text{Mo}^{+4}$  и др., которые обладают широкими полосами поглощения, располагающиеся в диапазоне окна прозрачности стекла и определяющие данное смещение коротковолновой границы [3–5].

В ИК области спектра установлено наличие широкой и интенсивной полосы поглощения с максимумом  $\approx 3280 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная наличием гидроксогрупп в стекле. Также наблюдалось сужение окна прозрачности и смещение длинноволновой границы пропускания в коротковолновую область спектра.

1. El-Mallawany R.A.H. Tellurite glass smart materials: Applications in optics and beyond // Springer, Cham, 2018. 301 p.
2. Feng X., Shi J., Segura M., White N., et al. Towards Water-Free Tellurite Glass Fiber for 2–5  $\mu\text{m}$  Nonlinear Applications // *Fibers* 1. 2013. P. 70-81.
3. Mekki A., Khattak G.D., Wenger L.E. Structural and magnetic properties of  $\text{MoO}_3\text{-TeO}_2$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005. 351. P. 2493-2500.
4. Ghosh A. Electrical transport properties of molybdenum tellurite glassy semiconductors // *Philosophical Magazine B*. 1990. 61. P. 87-96.
5. Sibirkin A.A., Fedotova I.G., Karzanov V.V. Glass-forming region and optical properties of  $\text{TeO}_2\text{-MoO}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2022. V. 580. P. 121387.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда  
(проект № 22-73-10099).*

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХФАЗНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NiO}$

Ключев Ф.К.<sup>1</sup>, Конон М.Ю.<sup>1</sup>, Тагильцева Н.О.<sup>2</sup>, Данилович Д.П.<sup>2</sup>, Семенова Е.А.<sup>1</sup>,  
Дикая Л.Ф.<sup>1</sup>, Анфимова И.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия  
vivi.veve.vivi@gmail.com*

Введение в состав стекол оксидов переходных металлов, в частности никеля, придает стеклам интересные оптические, электрические и магнитные свойства [1, 2]. Стеклообразующая оксидная натриевоборосиликатная (НБС) система, благодаря наличию двух стеклообразователей, сочетает в себе преимущества стабильности силикатного стекла и более высокую растворимость ионов переходных металлов боратного стекла, что делает их идеальной матрицей-основой для введения оксидов переходных металлов. Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств стёкол НБС системы, легированной оксидом никеля.

В качестве объектов исследования были взяты стёкла с постоянным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  - 6 мол. % и  $\text{SiO}_2$  - 70 мол. %, где содержание оксида никеля составляло от 2 до 6 мол. %. Стёкла были синтезированы методом варки из шихты, исходными компонентами которой являлись молотое кварцевое стекло как источник  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Никель в шихту вводили в виде оксида никеля III ( $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ). Варку проводили в платиновом тигле при 1420-1450 °С в течение 2 ч с последующим отжигом при 560-590 °С для снятия внутренних напряжений. Отожженное стекло было дополнительно термообработано при 550 °С в течение 96-144 ч для инициации процесса фазового разделения. Стёкла исследовались методами дифференциально-термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Плотность ( $d$ ) стекол определяли при комнатной температуре (22 °С) методом гидростатического взвешивания в воде в качестве инертной жидкости, погрешность измерения -  $\pm 0.005 \text{ г/см}^3$ . Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si, Ni) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами  $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$  в 3М водном растворе HCl при кипячении. Пористость стекол определяли весовым методом, отклонение при её определении не превышало  $\pm 3\%$ . Сравнение полученных результатов проводили с данными для НБС стекла состава  $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 24\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70 \text{SiO}_2$  и для НБС стёкол, легированных оксидами железа близких составов [3].

Установлено, что в исследованных стёклах уже после отжига наблюдается двухкаркасная ликвационная структура (рис. 1, а). Введение NiO закономерно повышает плотность стёкол по сравнению с НБС стеклом без добавок (рис. 1, б). Также у никельсодержащих НБС стёкол

наблюдается большие значения плотности по сравнению с железосодержащими стёклами близких составов, в силу превосходящей молярной массы (никель - 58.70 г/моль, железо - 55.85 г/моль).

Установлено, что за выбранное время кислотной проработки (5 ч) кривые извлечения  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в выщелачивающий раствор выходят на плато через 2 часа после начала эксперимента,  $\text{NiO}$  через 1 ч, и достигают максимально возможного выхода компонентов, что может свидетельствовать о том, что выбранное время проработки достаточно для завершения процесса выщелачивания. В ходе выщелачивания двухфазных стёкол, были получены пористые стёкла (ПС) в виде пластин, не разрушающихся в ходе травления. Значения пористости ПС практически не изменяются при увеличении концентрации  $\text{NiO}$  в исходном стекле, и составляют 35%, что несколько ниже пористости для ПС, полученных из железосодержащих стёкол (40-47%).

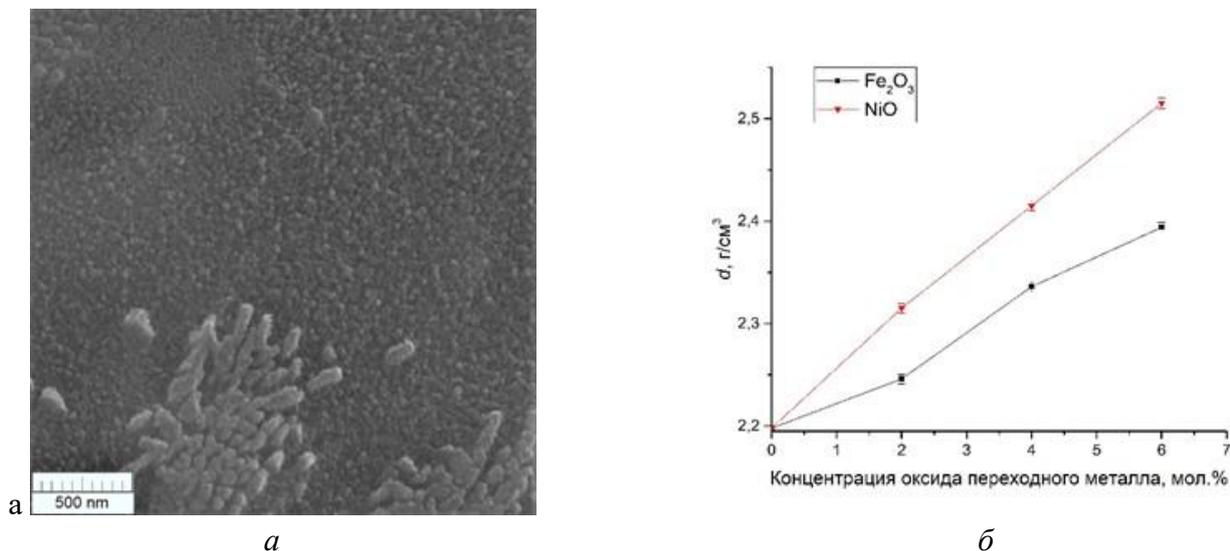


Рисунок 1 – (а) микрофотография стекла, содержащего 6 мол. %  $\text{NiO}$ , после отжига; (б) зависимость плотности от концентрации оксида переходного металла

1. Cizman A., Idczak K., Krupinski M., et al. Comprehensive studies of activity of Ni in inorganic sodium borosilicate glasses doped with nickel oxide // Applied Surface Science. 2021. V. 558. 149891.

2. Huang Y., Zhang Y., Lin S., et al. Sol gel synthesis of  $\text{NiO}$  nanoparticles doped sodium borosilicate glass with third-order nonlinear optical properties // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 686. P. 564-570.

3. Конон М. Ю., Столяр С. В., Анфимова И. Н. и др. Физико-химические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  в разрезе 6  $\text{Na}_2\text{O}/70 \text{ SiO}_2$  // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 5. С. 601-604.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

### ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Конон М.Ю.<sup>1</sup>, Семенова Е.А.<sup>1</sup>, Саратовский А.С.<sup>1,2</sup>, Данилович Д.П.<sup>2</sup>, Дикая Л.Ф.<sup>1</sup>, Анфимова И.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

marina-konon@mail.ru

Хромсодержащие стекла являются перспективными материалами для использования в различных современных областях, таких как лазерная техника, оптоэлектронные устройства и солнечная энергетика. Они могут найти применение в качестве накопителей энергии, перестраиваемых твердотельных лазеров, защитных экранов от рентгеновского и гамма-излучения и т. д. [1]. Натриевоборосиликатные (НБС) стекла, благодаря наличию двух стеклообразователей, сочетают в себе преимущества стабильности силикатного стекла и более высокой растворимости

ионов переходных металлов (ИПМ), характерной для боратного стекла, что делает их идеальными матрицами-носителями для ИПМ, таких как хром [1]. НБС стекла широко применяются для получения пористых стекол (ПС), которые являются продуктом сквозного выщелачивания двухфазного НБС стекла. ПС широко используются в сорбционных, мембранных и других технологиях [2]. Введение оксидов переходных металлов на стадии варки стекла позволяет модифицировать получаемое ПС, придавая ему новые свойства, например, магнитные [3]. Для оценки возможности получения ПС из двухфазных стекол новых составов необходимо исследовать их химическую устойчивость, а именно, изучить закономерности их кислотного выщелачивания. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в двухфазном НБС стекле на кинетику выщелачивания.

Объектами исследования были выбраны стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$  с постоянным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  – 8 мол. % и  $\text{SiO}_2$  – 70 мол. %, концентрация  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  менялась от 0.3 до 6 мол. %. Стекла были синтезированы традиционной варкой из шихты в платиновом тигле в силитовой печи с постоянным перемешиванием расплава платиновой мешалкой при температуре 1450–1550 °С на воздухе в течение 2 ч с последующим отжигом. После отжига стекло выдерживали при температуре 550 °С в течение 48 ч для инициации процесса фазового разделения. Двухфазные стекла были исследованы методами РФА и СЭМ. Кинетика перехода компонентов стекла (Na, B, Si) в кислотный раствор была изучена при выщелачивании полированных пластин стекол размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> в 3М водном растворе HCl при кипячении с отбором аликвотных порций раствора через каждый час в течение 7 ч. Концентрации компонентов в аликвотных порциях определяли с использованием методик, приведенных в [4]. О скорости выщелачивания судили по количеству компонентов ( $Q_{\text{exp}}$ ), перешедших в раствор с единицы поверхности стекла ( $S_0$ ) за определенное время. Значения ( $Q_{\text{exp}}/S_0$ ) сопоставляли с теоретически возможным выходом ( $Q_{\text{calc}}/S_0$ ), который оценивали, исходя из состава стекла в мас. % и величины плотности (г/см<sup>3</sup>). Параметры порового пространства: пористость стекол ( $W$ , %) и объем пор ( $V$ , см<sup>3</sup>/г) определяли весовым методом, отклонение при определении этих величин не превышало  $\pm 3\%$  и  $\pm 0.03$  см<sup>3</sup>/г соответственно.

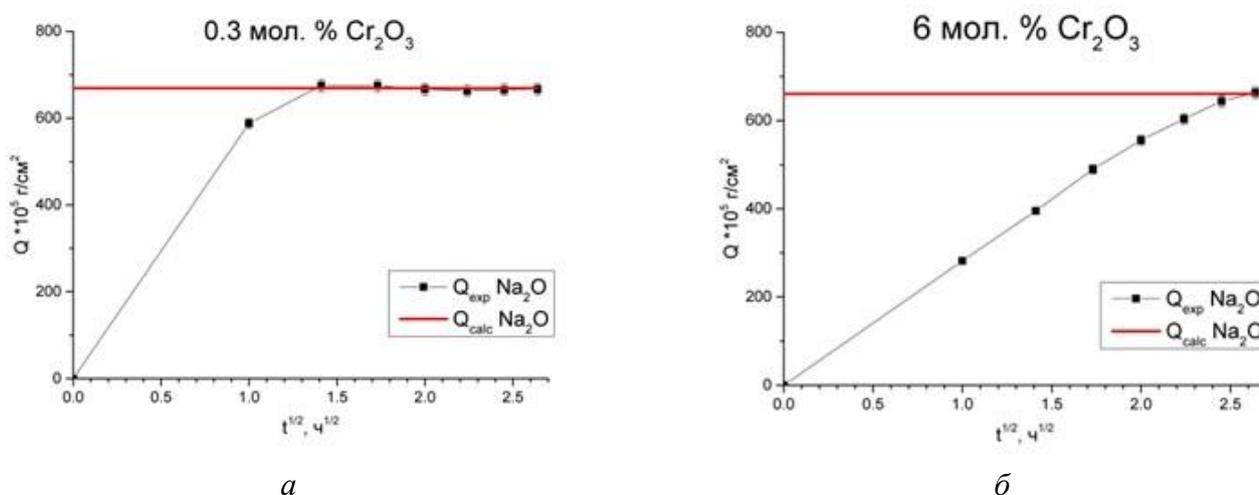


Рисунок 1 – Кинетические зависимости извлечения натрия из стекол, содержащих 0.3 (а) и 6 (б) мол. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Все исследованные составы имели двухкаркасную ликвационную структуру (со взаимопроникающими фазами), что обуславливает их пригодность для получения ПС. На фоне ликвационной структуры присутствуют кристаллические включения  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (эсколаит).

Установлено, что повышение концентрации введенного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  повышает кислотостойкость НБС стекол, скорость выхода компонентов стекла в выщелачивающий раствор уменьшается (рис. 1). Процентный выход ионов натрия в раствор составляет 100% для всех стекол, ионов бора – более 93%, что указывает на полное сквозное выщелачивание образцов с получением ПС. Пористость полученных ПС составляет 28-36%, объем пор – 0.18-0.26 см<sup>3</sup>/г.

1. Konon M., Polyakova I., Mazur A., Saratovskii A., Danilovich D., Alikin M. Crystallization of Cristobalite in Sodium Borosilicate Glass in the Presence of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // Materials. 2023. V. 16. 5016.

2. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л. : Наука, 1991. 276 с.

3. Pshenko O.A., Drozdova I.A., Polyakova I.G., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T.V. Ferromagnetic Iron Containing Porous Glasses // Glas. Phys. Chem. 2014. V. 40. P. 167-172.

4. Конон М. Ю. Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ : дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Конон Марина Юрьевна. – Санкт-Петербург., 2016. – 139 с.

*Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-00086) с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЦЕНТРОВ И ТОКСИЧНОСТИ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ

Лушанкин Я.П.<sup>1,2</sup>, Соколов А.<sup>3</sup>, Цыганова Т.А.<sup>1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Куриленко Л.Н.<sup>1</sup>, Анфимова И.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»,  
Санкт-Петербург, Россия  
lushankin2201@gmail.com

Цезийсодержащие кварцоидные стекла (КС) являются перспективным материалом для применения в электронно-лучевых технологиях с применением источников гамма-излучения [1]. Они могут также использоваться как модельные стекла в качестве контейнеров для захоронения жидких радиоактивных отходов [2], в качестве оптических волноводов, в установках медицинского значения, в сельском хозяйстве. В представляемой работе КС получали путём спекания импрегнированных пористых стекол (ПС) (состав, мас. %:  $0.17\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93.75\text{SiO}_2 \cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\text{F}$ ), полученных в результате кислотного травления исходных двухфазных стекол  $6.77\text{Na}_2\text{O} \cdot 24.71\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 67.93\text{SiO}_2 \cdot 0.43\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{F}$  (мас. %) [3], и последующего пропитывания водными растворами нитрата цезия с концентрацией 0,3 М и 0,6 М. Функциональный состав поверхности КС оценивали на содержание брэнстедовских основных (группы Cs-OH,  $\text{pK}_a$  8,8) и кислотных ( $\text{pK}_a$  5,0 и 6,4, предположительно соответствующие группам  $\equiv\text{SiOH}$  и  $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ) центров по адсорбции кислотно-основных индикаторов тимолового синего, метилового красного и бромкрезолового пурпурного, соответственно, по изменению оптической плотности растворов индикаторов при длинах волн, соответствующих максимумам их поглощения [4], с использованием спектрофотометра СФ-56 (ЛОМО, Санкт-Петербург). Введение цезия в кварцоидное стекло в случае пропитки в течение 1 суток приводит к уменьшению содержания всех исследуемых центров. Однако, с увеличением времени пропитки до 3 суток содержание всех рассматриваемых центров существенно возрастает, а при пропитке в течение 6 суток содержание основных центров продолжает возрастать, а кислотных – снижается. Полученные результаты отражают сложный процесс, происходящий в водной среде на поверхности цезийсодержащего кварцоидного стекла, включая связывание кислотных гидроксильных групп вводимым цезием, восстановление естественных для поверхности стекла кислотных гидроксильных групп за счет вымывания цезия и образование основных групп Cs-OH в зависимости от концентрации и времени пропитки. Была проведена оценка токсичности цезийсодержащих кварцоидных стекол на примере тест-объекта *Paramecium caudatum* (инфузория туфелька). Биотестирование проводилось с помощью прибора «Биотестер 2М», предназначенного для определения концентрации взвеси подвижных микроорганизмов при их перераспределении в исследуемом объеме (таблица 1). Для проведения биотестирования приготавливались водные суспензии растертых до состояния пудры КС (размер зерен  $\leq 0,063$  мм). Концентрация КС в маточном растворе составляла 1.0 г/л. Метод биотестирования с помощью инфузорий *Paramecium Caudatum* основан на оценке хемотаксической реакции. Присутствие в водных растворах веществ, представляющих опасность для

жизнедеятельности тест-объекта, вынуждает клетки направленно перемещаться по градиенту концентраций химического раздражителя избегая вредоносного воздействия в безопасные области [5].

Таблица 1. Значение индекса токсичности образцов КС.

Условия пропитки	Условия времени вымачивания порошка КС, сутки	Токсичность Т, отн. ед.
Без Cs	1	0,04
	5	0,18
	10	0,01
0,3 М CsNO <sub>3</sub> – 1 сутки	1	0,12
	5	0,03
	10	0,19
0,6 М CsNO <sub>3</sub> – 1 сутки	1	0,14
	5	0,10
	10	0,12

Полученные результаты показали, что после контакта КС с подвижными микроорганизмами во всем интервале исследованных концентраций пропитывающих растворов CsNO<sub>3</sub> и времени вымачивания КС в воде все растворы имеют допустимый уровень токсичности ( $T \leq 0,40$ ), что свидетельствует об их безопасности.

1. Y. Sun, A.G. Chmielewski (Eds.), Applications of Ionizing Radiation, 2nd ed., Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, 2017.

2. Т. А. Tsyganova, М. А. Girsova, L. N. Kurylenko, L. F. Dikaya, and M. V. Staritsyn New Cesium-Containing Quartzoid Glasses // Glass Physics and Chemistry. – 2023. – Vol. 49. – No. 6. – P. 00. (в печати).

3. Антропова Т.В, Калинина С.В., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.

4. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: СПб.: Изд. «Лань», 2017. – 284 с.

5. Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяйственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных, талых, технологических вод экспресс-методом с применением прибора серии «Биотестер». ФР.1.39.2015.19242

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (проект FFEM-2022-0004)).*

## **ОТРАБОТКА СПОСОБОВ НАНЕСЕНИЯ СТЕКЛОГЕРМЕТИКА ДЛЯ СБОРКИ СТЕКОВ ТОТЭ**

Никонова В.А.<sup>1,2</sup>, Кучугуров А.В.<sup>1,2</sup>, Ерпалов М.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

v.a.nikonova@mail.ru

В рамках действующих стратегий и программ по развитию водородной и распределенной энергетики твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются в качестве ключевых устройств для выработки электроэнергии и высокопотенциального тепла путем прямого электрохимического окисления топлива. Эти устройства представляют собой батарею единичных топливных элементов, соединенных в последовательную электрическую цепь посредством

биполярных пластин, выполняющих одновременно функцию распределения анодного и катодного газовых пространств, для герметизации которых используют, как правило, стеклогерметики. Применение герметиков на основе стекла обусловлено высокой температурой эксплуатации стеков (700-800) °С.

При сборке стеков ТОТЭ планарной конструкции важным вопросом является выбор способа, с помощью которого производится нанесение стеклогерметика. Согласно литературным данным распространение получили методы трафаретной печати, ленточного (шликерного) литья, а также нанесение стеклогерметика с помощью специализированных дозаторов с программным управлением. Всех их объединяет то, что материал стеклогерметика в виде мелкодисперсного порошка смешивается в определенных пропорциях с органическими соединениями, включая связующее, растворитель, а также при необходимости диспергатор и пластификатор. Количество и вид органических соединений напрямую определяется методом нанесения стеклогерметика [1-2].

В данной работе рассматриваются два подхода к соединению компонентов ТОТЭ с помощью стеклогерметиков: нанесение стеклогерметика с помощью трафаретной печати и использование пленок, получаемых методом литья. Конкретный состав стекла для отработки способов нанесения герметика не имеет принципиального значения. В этом исследовании использовалось алюмо-боро-силикатное стекло, включающее в качестве дополнительных компонентов оксиды щелочноземельных металлов CaO, SrO и BaO.

Конкретный состав стекла, использованный в данной работе, характеризовался значением ТКЛР =  $(11-11,5) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ , температурой стеклования  $T_g = (660-680) \text{ } ^\circ\text{C}$  и температурой размягчения  $T_s = (715-730) \text{ } ^\circ\text{C}$ .

Чернила для трафаретной печати были подготовлены на основе классического связующего и растворителя. В качестве связующего использовалась этилцеллюлоза, а в качестве растворителя – терпинеол. Гомогенизация чернил осуществлялась в планетарной шаровой мельнице с использованием циркониевого барабана и соответствующих мелющих тел. Для достижения оптимальной вязкости варьировалось содержание органической связки от 0 мас.% до 40 мас.%. После нанесения на единичный элемент ТОТЭ стеклогерметик выдерживался в сушильном шкафу не менее 1 часа.

По результатам работы было установлено, что метод трафаретной печати позволяет получать слой стеклогерметика до спекания толщиной до 0,25 мм, что недостаточно для получения плотного соединения между компонентами ТОТЭ ввиду того, что на единичном элементе имеется дополнительный слой катодного материала. А при сборке стеков используются токопроводящие пасты для обеспечения электрического контакта между соседними ячейками топливных элементов. Нанесение стеклогерметика в несколько слоев не обеспечивает равномерный слой, что может привести к потере газоплотности топливного элемента.

Ввиду недостатков метода трафаретной печати дополнительно был рассмотрен метод литья для получения стеклогерметика заданной толщины в виде пластичной пленки.

В качестве органических компонентов в состав шликера входили поливинилбутираль, дибутилфтолат и спирт. Гомогенизация шликера для получения пленок осуществлялась в планетарной шаровой мельнице с использованием циркониевого барабана и соответствующих мелющих тел. Для достижения оптимальной вязкости шликера также варьировалось содержание органических компонентов в диапазоне от 40 мас.% до 60 мас.%. Сушка пленок осуществлялась на воздухе.

Выявлено, что применение пленок стеклогерметика, полученных методом литья в форму, является эффективным методом для сборки стеков ТОТЭ планарной конструкции. Стекланные пленки просты в получении, не требуют длительной подготовки органических связующих и использования дополнительного оборудования, как метод трафаретной печати.

1. Gurbinder K. Solid Oxide Fuel Cell Components. Interfacial Compatibility of SOFC Glass Seals // Springer International Publishing Switzerland, 2016. 408 p.

2. Singh K., Walia T. Review on silicate and borosilicate-based glass sealants and their interaction with components of solid oxide fuel cell // Int. J. Energy Res. 2021. 45. P. 20559-20582.

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СТЕКОЛ С CsPbBr<sub>3</sub> В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ ОТЖИГА

Седегова Т.Ю., Клинков В.А., Арчелков В.Б.

*Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*  
TatianaSedegova@yandex.ru.

Люминесцентные материалы на протяжении уже нескольких лет привлекают к себе внимание ученых, они нашли применение в твердотельных лазерах, светоизлучающих диодах, плазменных дисплеях, солнечных элементах и т.п. [1]. Для производства данных устройств широко используются стеклообразные системы, содержащие люминесцентные добавки, которыми могут выступать ионы редкоземельных и переходных металлов и многие низкоразмерные полупроводниковые кристаллы.

В качестве описанной легирующей добавки вызывают интерес галогенидные перовскиты: данные структуры имеют высокую излучательную эффективность, высокую толерантность к дефектам и способность перестраивать область люминесценции за счет квантово-размерного эффекта [2].

Матрица для люминесцентных материалов должна обладать прозрачностью в диапазоне длин волн, необходимом для эксплуатации, в данном случае это видимый диапазон. Кроме того, выбранный материал для последующей нуклеации в нем перовскитов должен обладать не слишком высокой температурой стеклования и высокой химической устойчивостью. По данным критериям в качестве матрицы для нанокристаллов были выбраны боросиликатные стекла [3].

Целью представленной работы было изучение зависимости люминесцентных свойств перовскитов CsPbBr<sub>3</sub> от параметров термической обработки образцов.

Образцы стеклообразной системы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO-NaBr, описываемые в исследовании, получены классическим синтезом стекла в воздушной атмосфере при температуре 1200 °С. Компонентами для конструирования перовскитов были PbBr<sub>2</sub>, NaBr, CsNO<sub>3</sub>, кристаллическая фаза формировалась в результате термической обработки стекол при температуре, близкой к температуре стеклования.

В ходе работы были синтезированы образцы боросиликатных стекол с кристаллами CsPbBr<sub>3</sub>, определены зависимости положения максимума полосы люминесценции от температуры и времени отжига стекол. Было установлено, что при вариации режимов термообработки возможно смещение пика люминесценции в длинноволновую область.

1. Swapna K., Mahamuda S., Rao A.S. et al. Luminescence characterization of Eu<sup>3+</sup> doped Zinc Alumino Bismuth Borate glasses for visible red emission applications // *Journal of Luminescence*. 2014. Vol. 156. P. 80-86.

2. Xu X., Wang S., Chen Y. et al. CsPbBr<sub>3</sub>-Based Nanostructures for Room-Temperature Sensing of Volatile Organic Compounds // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2022. Vol. 14. № 34. P. 39524-39534.

3. Zhang B. et al. Enhancing stability and luminescence quantum yield of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots by embedded in borosilicate glass // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. T. 874. P. 159962.

## ИЗОМОРФИЗМ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ И СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Ga<sub>x</sub>Ge<sub>40-x</sub>S<sub>60</sub>

Тюрина Е.А., Вельмузов А.П.

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия*  
liza355@mail.ru

Стекла на основе системы Ga-Ge-S давно привлекают внимание исследователей как материалы для ИК оптики. Одним из наиболее перспективных направлений практического применения этих стекол, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ), является силовая и лазерная оптика. Контролируемой кристаллизацией стекол системы Ga-Ge-S могут быть получены стеклокерамические материалы, обладающие высокой оптической прозрачностью и улучшенными механическими свойствами. Большинство работ посвящено стеклам, относящимся к разрезу Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-GeS<sub>2</sub>, содержащих 64–66.7 ат. % серы. Свойства стекол с содержанием серы не более 60 ат. % исследованы в единичных работах. Практический интерес к таким стеклам обусловлен тем, что с

уменьшением содержания серы возрастает растворимость РЗЭ, улучшаются параметры люминесценции, повышается прозрачность в среднем ИК диапазоне, уменьшается коэффициент термического расширения. Фундаментальный интерес вызван возможностью расширить научные представления о влиянии химического состава халькогенидных стекол на их физико-химические свойства и кристаллизационную устойчивость.

Целью данной работы было исследование фазообразования при закалке стеклообразующих расплавов и кристаллизации стекол системы  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  с содержанием галлия от 0 до 15 ат. %. Стекла с высоким содержанием галлия интересны для изготовления стеклокерамических материалов. Это обусловлено тем, что сульфид галлия(III) может образовывать кристаллическую фазу с кубической сингонией элементарной ячейки. Изотропность показателя преломления кубических кристаллов способствует сохранению прозрачности халькогенидной стеклокерамики.

В системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  в интервале  $x = 0-8$  ат. % кристаллизационная устойчивость при закалке стеклообразующего расплава и термической обработке стекла имеет противоположно направленные зависимости от состава: с увеличением содержания галлия параметр  $\Delta T$  уменьшается, но снижается вероятность образования кристаллов при закалке расплава. При содержании галлия более 8 ат. % кристаллизационная устойчивость стекол и расплавов уменьшается. Впервые установлено, что при кристаллизации стекол и расплавов в системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  формируются фазы переменного состава, изоструктурные сульфидам германия и галлия. В системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  в интервале  $x = 10-15$  ат. % и при закалке расплава, и при термической обработке стекла первыми кристаллизуются твердые растворы, изоструктурные одной из полиморфных модификаций  $Ga_2S_3$ . Состав твердых растворов, образующихся при закалке расплава  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ , определяется исходным составом шихты и условиями закалки. С увеличением доли германия в шихте, скорости и верхней температуры закалки концентрация германия в твердых растворах возрастает. Установлена связь между устойчивостью полиморфных модификаций твердого раствора  $Ga_{2-x}Ge_xS_3$  и содержанием германия: при 10–20 ат. % Ge устойчивы твердые растворы с кубической сингонией элементарной ячейки; при содержании Ge <10 ат. % происходит полиморфное превращение в модификацию с моноклинной сингонией элементарной ячейки. При закалке расплавов  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$  ( $x = 10-15$  ат. %) твердые растворы формируются в виде скелетных кристаллов, расщепление при росте которых приводит к образованию дендритной кристаллической структуры (рис. 1). Микроструктура дендритных кристаллов определяется, в том числе, сингонией элементарной ячейки твердого раствора.

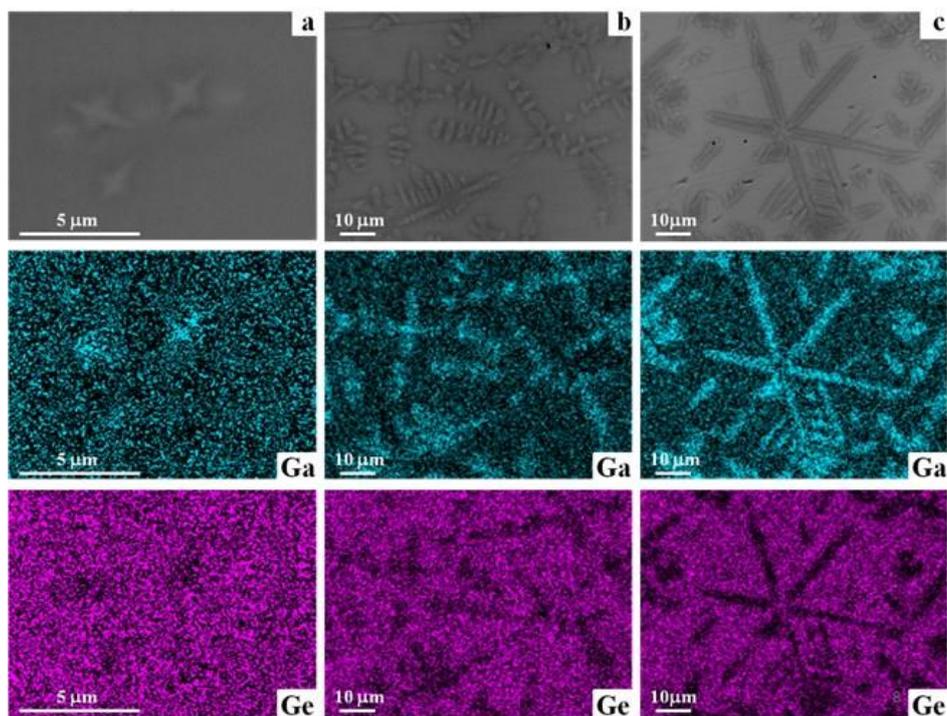


Рисунок 1 – Электронные изображения поверхности и карты распределения элементов для образцов состава  $Ga_{10}Ge_{30}S_{60}$  (a),  $Ga_{12}Ge_{28}S_{60}$  (b),  $Ga_{15}Ge_{25}S_{60}$  (c), полученных закалкой расплава от 750 °С на воздухе

Изоморфизм и образование скелетных кристаллов, обнаруженные в данной работе в системе  $Ga_xGe_{40-x}S_{60}$ , могут быть характерны для большого числа халькогенидных стеклообразующих систем. Это расширяет направления фундаментальных и прикладных исследований в области оптических материалов на основе халькогенидных стекол.

*Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты» в рамках созданной лаборатории Высокочистых халькогенидных стекол для фотоники среднего ИК диапазона (гос. Задание № 075-03-2021-412).*

## **СПЕКТРАЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В СТЕКЛЕ СИСТЕМЫ $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$**

Шахгильдян Г.Ю., Атрошенко Г.Н., Ветчинников М.П., Золикова А.А., Сигаев В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Россия  
shakhgildian.g.i@muctr.ru*

Стекла, допированные наночастицами благородных металлов (НЧ), привлекают большой интерес в силу возможности создания композиционных оптических материалов, проявляющих эффект локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) в видимой области спектров оптической экстинкции, который обеспечивает локализацию и сохранение энергии падающего света на нанометровом масштабе в пространстве и в фемтосекундном масштабе во времени. Использование эффекта ЛППР может быть перспективно для сенсбилизации люминесценции редкоземельных ионов, распределенных в допированных стеклах, и создания лазерных сред с улучшенными характеристиками на их основе. Положение и ширина спектра ЛППР может оказывать значительное влияние на эффективность сенсбилизации, в связи с чем возможность управления спектральными параметрами ЛППР в стеклах является важной задачей оптического материаловедения [1].

В данной работе показана возможность генерации ультраширокой (более 1000 нм) полосы ЛППР в НЧ золота, сформированных под действием термообработки в стеклах системы  $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ , содержащих добавку  $SnO_2$ . При помощи спектроскопии оптического поглощения показано, что изменение температуры обработки позволяет тонко управлять положением и формой полосы ЛППР. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгенофазового анализа показано, что несмотря на длительную обработку при температурах выше  $T_g$  стекла остаются полностью аморфными. В то же время, при помощи просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в стеклах формируются НЧ золота с размером порядка 5 нм, а также возникают аморфные области фазового разделения с размерами порядка 15 нм.

Предполагается, что механизм, ответственный за ультрауширение спектра ЛППР и сдвиг его максимума в красную область (1100 нм), связан с малым расстоянием между НЧ и взаимодействием ансамбля НЧ. Эти эффекты, в свою очередь, вызваны зонами фазового разделения, которые затрудняют термодиффузию НЧ. При более высоких температурах обработки на месте аморфных зон фазового разделения формируются зародыши кристаллической фазы, в связи с чем расстояние между НЧ увеличивается, а полоса ЛППР значительно сужается и смещается в синюю область спектра (600 нм).

1. Yu H. et al. Plasmon-enhanced light–matter interactions and applications //npj Computational Materials. 2019. Т. 5. №. 1. С. 45.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00236.*



**Физикохимия  
минералов и их  
синтетических  
аналогов**



**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИЗМЕНЕНИЯ СВИНЦОВЫХ ЗАЛИВОК ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Агапова А.В., Сийдра О.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,  
Санкт-Петербург, Россия  
st085166@student.spbu.ru

На различных объектах архитектуры свинец используется для герметизации швов между гранитными блоками. В Санкт-Петербурге это можно наблюдать на целом ряде объектов, в том числе на гранитном цоколе здания Городской Думы, образцы откуда были отобраны для исследования. Влияние на вторичное фазообразование на свинцовых заливках оказывают противогололёдные реагенты и атмосферные осадки. Ранее продукты преобразования свинца в городских условиях не изучались. Исследования такого рода имеют экологическую значимость, так как позволяют установить формы преобразования токсичного свинца. Также изучение преобразования свинца на памятниках архитектуры важно с точки зрения материаловедения и усовершенствовании подходов при реставрации.

Целью работы являлось исследование продуктов изменения свинца при помощи различных инструментальных методов: порошковая рентгеновская дифракция, Рамановская спектроскопия, микрорентгеноспектральный (микронзондовый) анализ.

В минеральных корках, развивающихся по металлическому свинцу, выявлены в значительном количестве зональные кристаллы кальцита, с обогащением отдельных зон свинцом, а также целый ряд вторичных минералов свинца (рисунок 1). Некоторые из последних были обнаружены в природе только относительно недавно, в последнее десятилетие.

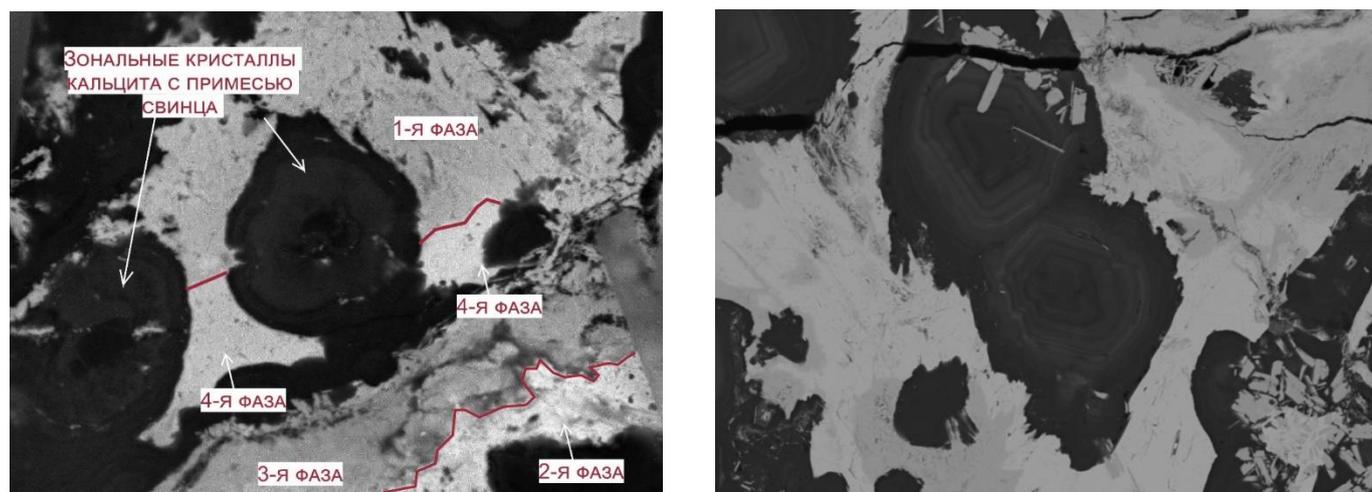


Рисунок 1 – Слева: Кристаллы зонального кальцита в окружении вторичных свинцовых минеральных фаз: санроманит  $\text{Na}_2\text{CaPb}_3(\text{CO}_3)_5$  (1-я фаза), церуссит  $\text{PbCO}_3$  (2-я фаза), абеллаит  $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$  (3-я фаза), йеоманит  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})\text{Cl}$  (4-я фаза). Справа: кристаллы кальцита с зональным распределением свинца в окружении вторичных минералов свинца

Первые результаты исследования показали значительное минеральное разнообразие, развивающееся по швам, заполненным свинцом. Особенности состава и строения обнаруженных фаз требуют дальнейшего изучения. Это представляет значительный минералогический интерес, не смотря на большую антропогенную роль в образовании в городских условиях таких минеральных фаз.

*Авторы выражают благодарность ресурсным центрам СПбГУ и КНЦ РАН за технические поддержки в использовании оборудования для исследований.*

**ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗЦОВ Ti-СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОСИЛИКАТОВ МАГНИЯ И НИКЕЛЯ  
СОСТАВА (Mg/Ni,Ti)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>**

Гатина Э.Н., Масленникова Т.П., Фирсова В.А.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
gatina.en@iscras.ru*

Гидросиликатные нанотрубки были получены с морфологией "цилиндр в цилиндре", состоящие из двух или трех цилиндров, вставленных друг в друга. Каждый отдельный нанокристалл гидросиликата магния имеет трубчатую форму с максимальным внешним диаметром (D) около 20-30 нм и полый канал с внутренним диаметром (d) около 4-5 нм. Для гидросиликата никеля D=10-15 нм, d=2-3 нм. Природный хризотил представлен тремя политапами: клино-, орто- и парахризотил с  $\beta = 90^\circ$ . Клинохризотил является наиболее распространенным из них. Была детально изучена кристаллическая структура хризотила, элементарная ячейка которой является моноклинной с параметрами решетки  $a = 5.33 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.66 \text{ \AA}$  и  $\beta = 93^\circ 15'$  [1]. В основе клинохризотила лежит цилиндрическая решетка типа C2. В случае наиболее подробно изученного образца решетка является моноклинной 3-го рода с параметрами решетки  $a = 5.34 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.25 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.65 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 93^\circ 16'$  [2].

Позже были рассчитаны параметры решетки  $a = 5.1961 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.2365 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.6208 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90^\circ 15'$ ,  $Z = 4$ , с пространственной группой C2/m [3]. Никелевый аналог клинохризотила – пекораит – имеет моноклинную цилиндрическую двух- и однослойную кристаллическую решетку 2M<sub>C1</sub> или 1M<sub>C1</sub>. Для пекораита из уральских месторождений –  $a=0.526$ ,  $b=0.912$ ,  $c=0.7$  нм.

Для подтверждения строения синтезированных нами гидросиликатов проведено уточнение его структуры методом Ритвельда. Условия съемки, параметры ячейки и основные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия съемки, результаты уточнения кристаллической структуры образцов

Характеристика	Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	(Mg,Ti) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	Ni <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	(Ni,Ti) <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>
Пространственная группа, Z	C2	C2	1M <sub>C1</sub>	1M <sub>C1</sub>
a, Å	5.3460(18)	5.3475(31)	5.2492(15)	5.2753(12)
b, Å	9.2657(27)	9.262(19)	-	-
c, Å	14.6818(35)	14.546(15)	7.21(17)	7.2076(14)
$\beta$ , °	93° 54' (36)	93° 806' (24)	-	-
$\rho_{\text{рент.}}$ , г/см <sup>3</sup>	1.9	2.134	2.277	-
Интервал углов 2 $\theta$ , °	5.00 – 110.00	5.00 – 110.00	5.00 – 110.00	5.00 – 110.00
Шаг сканирования	0.02	0.02	0.02	0.02
Число уточняемых параметров	структ. – 22 прочие – 10	структ. – 22 прочие – 10	структ. – 22 прочие – 10	структ. – 22 прочие – 10
Факторы достоверности:				
R <sub>b</sub> , %	10.745	9.895	5.811	4.140

На рисунке 1 показаны экспериментальная, вычисленная, штрих- и разностная рентгенограммы образца (Mg,Ti)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.

Основу структуры формирует гидросиликатный каркас (Mg/NiR)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (R = Ti), в котором атомы Mg в октаэдре координированы шестью атомами кислорода от тетраэдров SiO<sub>4</sub> с расстоянием Mg–O 2.11 Å и Si–O 1.65 Å. Сетки располагаются параллельно друг другу и чередуются с плоскими сетками октаэдров. Сетки находятся не точно друг под другом, а чуть смещены, поэтому появляется угол  $\beta$ , сингония моноклинная. Слой, имеющий несколько больший размер элементарной ячейки, становится внешним.

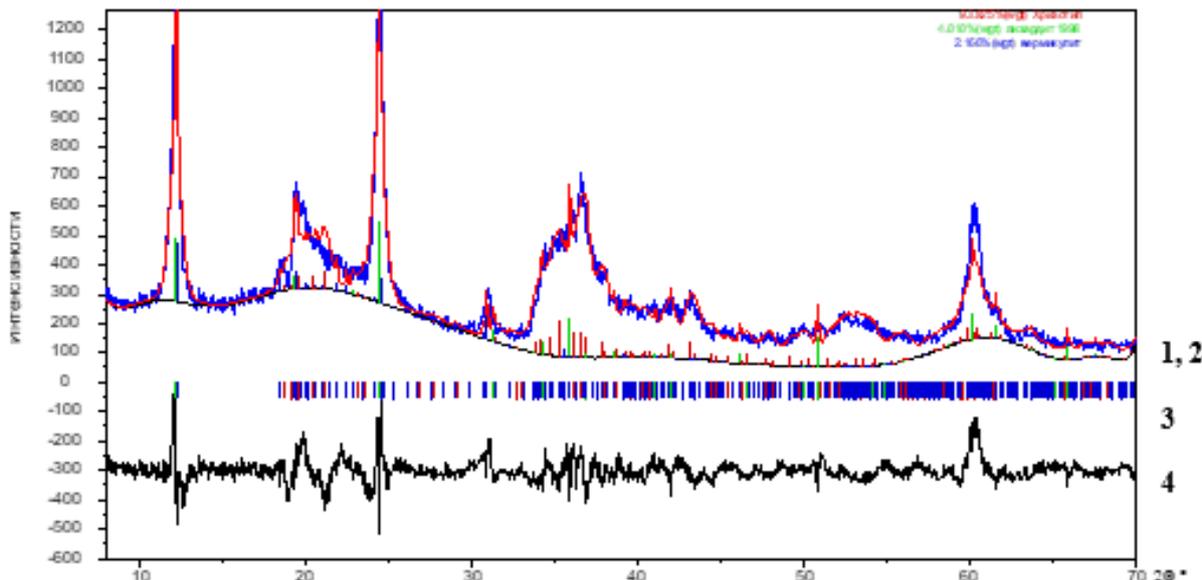


Рисунок 1 – Экспериментальный (1, красная линия) и рассчитанный (2, синяя линия) рентгенодифракционные спектры гидросиликата. Вертикальные штрихи (3) – местоположение рефлексов теоретической рентгенограммы, кривая в нижней части рисунка – разностная кривая интенсивностей экспериментального и теоретического спектров (4)

1. Warren B.E., Bragg W.L. The crystal structure of chrysotile  $H_4Mg_3Si_2O_9$  // Zeitschrift für Kristallographie. 1931. 76. P. 201-210.

2. Whittaker E.J.W. The structure of chrysotile. II. Clino-chrysotile // Acta crystallographica. 1956. V. 9, Iss. 11. P. 855-862. (P. 862-864, P. 865-867).

3. Anbalagan G. Spectroscopic characterization of natural chrysotile // Vibrational Spectroscopy. 2010. 52. P.122-127.

*Работа выполнена в рамках госзадания ИХС РАН (тема № 0081-2022-0008). Автор выражает благодарность д.х.н. Бубновой Р.С. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## ФОРМИРОВАНИЕ $Bi(Al_{1-x}Fe_x)_3(PO_4)_2(OH)_6$ СО СТРУКТУРОЙ ЗАИРИТА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Еловиков Д.П.

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

*Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*

syncdima@mail.ru

В последние годы наблюдается активное изучение природных минералов и разработка новых функциональных материалов и технологий на основе их синтетических аналогов. Такой интерес, в первую очередь, обусловлен возможностью получения новых соединений с уникальными свойствами [1]. Фосфаты надгруппы алуниита представляют собой обширный класс неорганических соединений с химической формулой  $AB_3(PO_4)_2(OH)_6$ , где А – Се, La, Nb, Sm, Са, Sr, Pb, Ва, Bi и В – Al, Fe, V, схожих по своим структурным параметрам кристаллической решетки [2]. Актуальность получения и исследования таких фосфатов заключается в перспективе использования их, в частности, в качестве матриц для токсичных и радиоактивных отходов [3 – 4].

Представляют интерес исследования, направленные на изучение формирования соединений  $Bi(Al_{1-x}Fe_x)_3(PO_4)_2(OH)_6$  и определение предела смесимости  $x_{Fe}$  в структуре. Анализ научной литературы показал отсутствие данных о получении соединения  $BiFe_3(PO_4)_2(OH)_6$  со структурой заирита в лабораторных условиях.

Используя методику синтеза  $BiAl_3(PO_4)_2(OH)_6$  в гидротермальных условиях при температуре  $200^\circ C$ , описанную в работе [5], и адаптируя ее для внедрения в систему железа, был получен ряд

твердых растворов  $\text{Bi}(\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  и определен предел смесимости  $x_{\text{Fe}}$ . Полученные образцы охарактеризованы методами РФА и СЭМ.

1. Kotova O. New adsorbent materials on the base of minerals and industrial waste. // Materials Science and Engineering. 2019. V. 613.
2. Bayliss, P. et al. Alunite supergroup: recommended nomenclature. // Mineralogical Magazine. 2010. V. 5. P. 919.
3. Owen D.N. et al. REE-, Sr-, Ca-aluminum-phosphate-sulfate minerals of the alunite supergroup and their role as hosts for radionuclides. // J. Amer. Mineral. 2019. V. 104. №. 12. P. 1806-1819.
4. Kolitsch U., Pring A. Crystal chemistry of the crandallite, beudantite and alunite groups: a review and evaluation of the suitability as storage materials for toxic metals. // J. Mineralog. And Petrolog. Sci. 2001. V. 96. P. 67.
5. Еловиков Д.П. и др. Формирование соединения  $\text{BiAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  со структурой вейлендита в гидротермальных условиях. // ЖНХ. 2022. Т. 67. №. 6. С. 782-793.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-13-00260).  
Автор выражает благодарность О.В. Проскуриной и В.В. Гусарову за помощь в обсуждении полученных результатов.*

**ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА И ВЫБОРА  
ПРЕКУРСОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОСВИТКОВ  
СОСТАВОВ  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  И  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$**

*Кургузкина М.Е.<sup>1,2</sup>, Масленникова Т.П.<sup>1,2</sup>, Гусаров В.В.<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*

*<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»  
им. В.И. Ульянова, Санкт-Петербург, Россия*

*kotovamaria715@gmail.com*

Неорганические нанотрубки представляют большой интерес для исследователей из-за их уникальных механических, термических, электрофизических и каталитических свойств. Перспективными материалами для практического применения являются слоистые гидросиликаты с нанотубулярной морфологией, например, аналоги природного хризотила, имеющего химическую формулу  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и пекораита –  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Волокна природного хризотила, если их вдыхать, могут вызывать респираторные заболевания, их использование запрещено в нескольких технологически развитых странах. Поэтому в настоящее время широко используются нетоксичные синтетические силикатные нанотрубки, представляющие собой альтернативу натуральным волокнам. Композиционные материалы на основе нанотубулярных силикатов могут быть применены в создании селективных разделительных мембран для жидких сред [1, 2].

Одним из методов химического синтеза для получения наноструктурированных материалов с контролируемыми свойствами является гидротермическая обработка. В основе гидротермального метода синтеза лежит высокая растворимость большого количества неорганических веществ в воде и других полярных растворителях при повышенных температуре и давлении. Контроль давления паров, температуры и времени реакции предоставляет широкие возможности для синтеза высококачественных нанотубулярных частиц [3]. Гидросиликатные нанотрубки состава  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  и  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  получали при температурах 250-400 °С и давлении 70 МПа в среде водного раствора 0.25-0.38 М NaOH. Продолжительность синтеза составляла 4-24 часа. Для синтеза нанотрубок состава  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  в качестве исходного компонента использовали диоксид магния, гидроксид магния, полученный методом микро-реакторного синтеза со сталкивающимися струями [4], гидроксид магния, полученный методом обратного осаждения, промышленный реактив  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , диоксид кремния и метасиликат натрия, для  $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  – гидроксид никеля, полученный методом обратного осаждения, промышленный реактив  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , диоксид кремния и метасиликат никеля.

При использовании в качестве прекурсора для синтеза гидросиликатных магниевых

нанотроек гидроксида магния, полученного в микрореакторе и методом обратного осаждения, синтез прошел успешно в том случае, когда выбранные условия соответствовали перечисленным: температура – 350 °С, давление – 70 МПа, продолжительность синтеза – 4 и 24 часа, реактив – метасиликат натрия и диоксид кремния, соответственно времени, среда – NaOH с концентрацией 0.25 М. При анализе рентгеновских дифрактограмм образцов, синтезированных при 250 °С, с использованием гидроксида магния, полученного различными способами, можно сказать, что гидросиликаты либо не формируются совсем, либо образуются, но при этом остается фаза непрореагировавшего гидроксида магния, следовательно, данной температуры недостаточно для полного прохождения синтеза гидросиликатных нанотроек. Данные рентгеновского дифракционного анализа образцов гидросиликатов никеля, полученных гидротермальным методом синтеза показали, что фаза пекораита лучше всего образуется при 400 °С и времени обработки 24 часа. Кроме того, 0.38 М NaOH оказалось более подходящей средой, нежели 0.25 М раствор гидроксида натрия. При формировании гидросиликатов никеля из смеси гидроксида никеля с диоксидом кремния или метасиликатом натрия кроме остаточной фазы гидроксида никеля в продуктах присутствует фаза оксида никеля, данные фазы отсутствуют при синтезе из смеси гидроксида никеля с метасиликатом никеля.

Для образца  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , полученного из обратно осажденного гидроксида магния и диоксида кремния, а также для образца  $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ , полученного из обратно осажденного гидроксида никеля и метасиликата никеля проведен комплексный термический анализ, исследован элементный состав образцов, удельная площадь поверхности, морфология и размерные параметры частиц и кристаллитов.

1. Yudin V.E., Otaigbe J.U., Gladchenko S., Olson B.G., Nazarenko S., Korytkova E.N., Gusarov V.V. New polyimide nanocomposites based on silicate type nanotubes: Dispersion, processing and properties // Polymer. 2007. V. 48. №. 5. P. 1306-1315.

2. Gubanova G., Kononova S., Bronnikov S., Romashkova K., Sukhanova T., Korytkova E., Timpu D., Cristea M., Harabagiu V. Nanocomposites based on aromatic polyamide-imide and magnesium hydrosilicate nanotubes // Journal of Macromolecular Science. Part B. 2014. V. 53. №. 4. P. 555-567.

3. Korytkova E.N., Maslennikova T.P., Pivovarova L.N., Brovkin A.S. Influence of the physicochemical parameters of synthesis on the growth of nanotubes of the  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  composition under hydrothermal conditions // Glass Physics and Chemistry. 2011. V. 37. №. 2. P. 161-171.

4. Абиев Р.Ш., Альмяшева О.В., Гусаров В.В., Изотова С.Г. Способ получения нанопорошков феррита кобальта и микрореактор для его реализации // Патент РФ на изобретение N 2625981, Заявка N 2016137231, приоритет от 16.09.2016. Дата публикации – 20.07.2017.

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

## **ОПАЛЫ ИЗ ФТОРИДНОЙ КОРЫ ВЫВЕТРИВАНИЯ С ВУЛКАНА ТОЛБАЧИК**

Олендер А.С.<sup>1,2</sup>, Борисов А.С.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет,  
Институт наук о Земле, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии силикатов им. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
st085603@student.spbu.ru*

В 1975-76 годах на п-ове Камчатка произошло Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ), результатом которого стало образование ряда шлаковых конусов [1]. Позднее, в 2012-13 годах, в этом же районе произошло меньшее по масштабу Толбачинское трещинное извержение (ТТИ) им. 50-летия ИВиС [2], которое привело, в частности, к образованию конуса Набоко. Особое место среди всех конусов занимает Второй шлаковый конус БТТИ, в окислительных фумаролах которого описано свыше 240 минералов, из которых более 100 впервые открыты на данном объекте. Помимо богатых эксгальционных минеральных ассоциаций, для шлаковых конусов БТТИ и ТТИ характерно широкое развитие поверхностной опаловой и фторидной минерализации, образование

которой связано с процессом фторметасоматоза [3].

В рамках данной работы нами было проведено комплексное исследование опалов с поверхности Первого и Второго шлаковых конусов БТТИ, а также с конуса Набоко (ТТИ). Для характеристики исследуемых образцов были применены различные инструментальные методы, включающие электронно-зондовый микроанализ, ИК- и КР-спектроскопию, рентгенофазовый анализ (РФА) и термоанализ.

По данным электронно-зондового микроанализа (Таблица 1) были выявлены характерные различия в химическом составе изученных образцов. Выделяются разные типы опалов для конусов: фтор/хлорсодержащие и без фтора (с небольшим содержанием хлора).

Таблица 1. Репрезентативные химические анализы исследуемых образцов опалов с различных шлаковых конусов БТТИ и ТТИ.

	Первый конус		Второй конус		Конус Набоко
	Ф-содержащие	Без F	Ф-содержащие	Без F	
	Вес. %	Вес. %	Вес. %	Вес. %	Вес. %
SiO <sub>2</sub>	79.74	87.08	89.11	81.32	88.66
TiO <sub>2</sub>	–	–	0.34	0.61	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.34	0.34	0.31	0.60	–
MgO	0.33	0.62	–	0.48	–
FeO <sub>tot</sub>	0.68	0.49	–	0.42	–
CaO	0.45	–	–	0.42	–
Na <sub>2</sub> O	0.31	–	0.29	–	–
K <sub>2</sub> O	0.32	–	–	–	–
F	5.16	–	1.16	–	–
Cl	2.71	1.77	1.05	–	0.41
H <sub>2</sub> O	9.75	9.75	8.13	8.13	11.73
<b>Сумма<sub>1</sub></b>	<b>101.79</b>	<b>100.05</b>	<b>100.39</b>	<b>91.98</b>	<b>100.80</b>
O=F <sub>2</sub>	2.17		0.49		
O=Cl <sub>2</sub>	0.62	0.41	0.24		0.09
<b>Сумма<sub>2</sub></b>	<b>99.00</b>	<b>99.64</b>	<b>99.66</b>	<b>91.98</b>	<b>100.71</b>

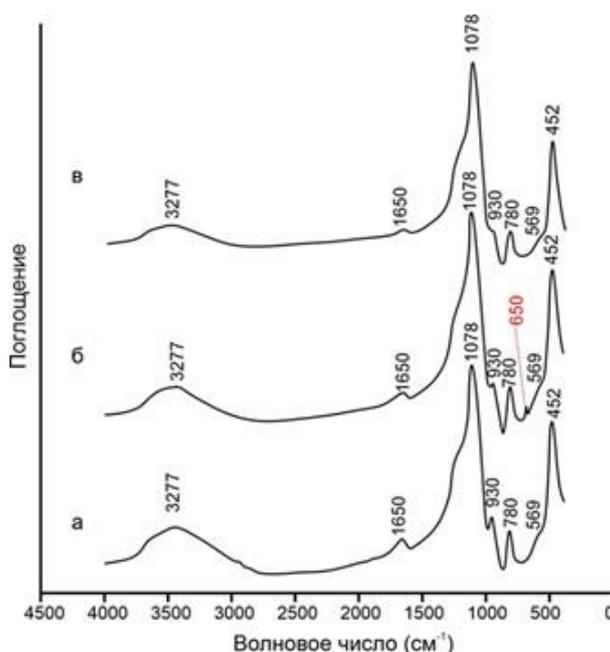


Рисунок 1 – ИК-спектры образцов с конусов Первого (а), Второго (б) конусов БТТИ, и с конуса Набоко (в)

По данным рентгенофазового анализа, а также инфракрасной и рамановской спектроскопии в случае опалов со Второго конуса БТТИ установлено наличие кристобалитовой составляющей. На приведенном Рис. 1б ИК-спектре соответствующего образца, полоса колебаний Si–O, характерных

кристобалиту видна при  $650 \text{ см}^{-1}$ .

По результатам проведенного всестороннего исследования, которые будут представлены в докладе, было установлено различие опалов шлаковых конусов БТТИ и ТТИ по их химическому составу, в особенности – по содержанию воды, а также «структурным» характеристикам. Как было отмечено выше, опалы Второго конуса, отобранные на поверхности вблизи fumaroles Ядовитая, содержат кристобалитовую составляющую, чего не наблюдается в случае опалов Первого конуса и конуса Набоко. Отметим, что опалы с последних двух конусов также имеют различия. Изученные образцы с конуса Набоко являются полностью рентгеноаморфными, и не содержат реликтов кристаллических фаз.

1. Федотов С.А. (ред.) Большое трещинное Толбачинское извержение (1975–1976 гг., Камчатка). М.: Наука, 1984. 637 с.

2. Belousov A., Belousova M., Edwards B., Volynets A., Melnikov D. Overview of the precursors and dynamics of the 2012–13 basaltic fissure eruption of Tolbachik Volcano, Kamchatka, Russia // Journal of Volcanology and Geothermal Research. 2015. Vol. 307. P. 22-37.

3. Серафимова Е.К. Фториды в постэруптивном процессе на вулканах Камчатки // Вулканология и сейсмология. 1996. Т. 5. С. 63-98.

### ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НОВОГО ОКСБОРАТА $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$

Сизов Г.С.<sup>1,2</sup>, Левашова И.О.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Филатов С.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия  
sizov-george@mail.ru

В данной работе проведено исследование термических свойств нового оксобората  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ , полученного методом твердофазного синтеза. Оксоборат  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$  кристаллизуется в тригональной сингонии в пространственной группе  $R\bar{3}c$ ,  $a = b = 8.7764(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 37.648(4) \text{ \AA}$ ,  $Z = 18$  и относится к структурному типу оксобората  $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ , исследованного в работе [1].

Порошковые дифракционные исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Miniflex II:  $\text{CuK}\alpha$ , 30 кВ/15мА,  $\theta/2\theta$  геометрия на отражение, PSD детектор D/teX Ultra. Фазовый состав:  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$  и примесные фазы (программа PDXL2 с базой PDF-2-2020).

Термическое поведение бората  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$  изучено в интервале  $30\text{--}1200^\circ\text{C}$  на воздухе методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV:  $\text{CuK}\alpha$ , 40 кВ/30 мА,  $\theta/\theta$  геометрия на отражение, PSD детектор D/teX Ultra). Образец готовился осаждением из гексановой суспензии на платиновую подложку. Обработка терморентгенограмм, расчеты параметров элементарной ячейки проводились в программе Riet To Tensor [2].

По результатам терморентгенографии образец устойчив до  $1150^\circ\text{C}$ . С повышением температуры происходит разложение на бораты Ca и Eu. При различных температурах рассчитаны параметры элементарной ячейки  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ . С использованием зависимостей параметров от температуры, аппроксимированных полиномами 2-го порядка, рассчитаны значения коэффициентов (табл. 1) и построены фигуры тензора термического расширения (рис. 1). С повышением температуры происходит резкое увеличение параметра  $c$ , параметры  $a$  и  $b$  увеличиваются в меньшей степени. Структура анизотропно расширяется максимально в направлении  $[001]$ , перпендикулярно плоскости треугольников  $\text{VO}_3$ .

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения ( $\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) для  $\text{Gd}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ .

$T \text{ }^\circ\text{C}$	50	250	450	650	850	1050
$\alpha_{11} = \alpha_{22}$	6.8	7.1	7.3	7.5	7.8	8.0
$\alpha_{33}$	18.2	20.3	22.4	24.5	26.5	28.5
$\alpha_V$	31.9	34.5	37.0	39.6	42.1	44.5

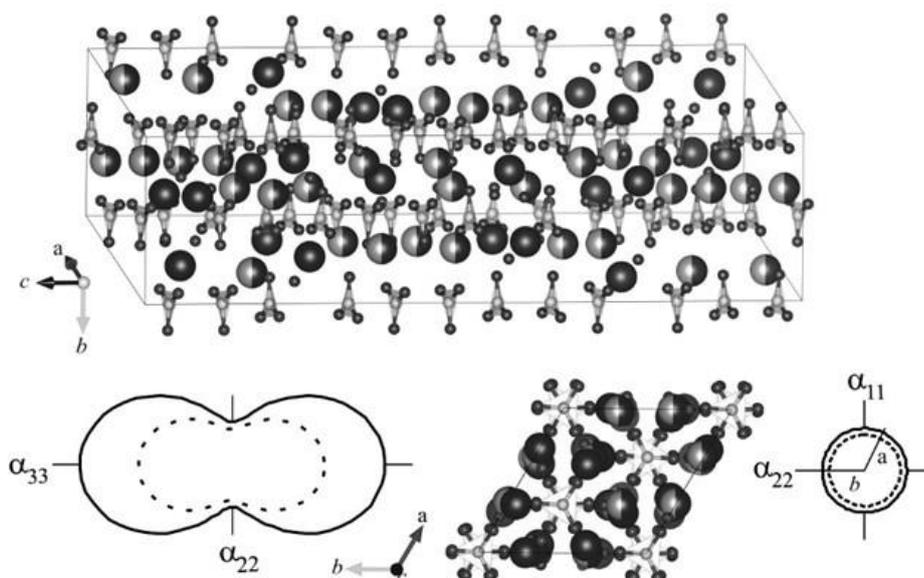


Рисунок 1 – Кристаллические структуры в сопоставлении с сечениями фигур поверхностей тензора в плоскостях  $bc$  и  $ab$  при 30 °С (штриховая линия) и 1100 °С (сплошная линия)

1. Илюхин А.Б., Джурицкий Б.Ф. Кристаллические структуры двойных оксоборатов  $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ) и  $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$  // Журнал неорганической химии. 1993. Т. 38, № 6. С. 917-921.

2. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 33-40.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проекта РНФ № 22-23-01133 “Новые оптические материалы на основе боратов с дополнительными анионами”). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

## АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ РОСТА НАТУРАЛЬНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Соломникова А.В., Телицын Н.С., Касапиди Г.А., Зубков В.И.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

zubann@yandex.ru

Алмаз – ценнейший минерал, который с давних времен использовался человеком в основном для создания ювелирных изделий, а также в качестве основы абразивных материалов. Но в последние десятилетия алмазу нашли другие применения. Большое поле пробоя, радиационная стойкость, химическая инертность, высокая рабочая температура и частота, а также другие преимущества данного материала (при легировании бором) позволяют успешно внедрять алмаз в силовую и высоковольтную электронику, использовать в приборах для работы в экстремальных условиях и в СВЧ-диапазоне. Также алмаз является биосовместимым материалом – данное качество открывает перспективы для его применения в медицине [1]. Пригодные для микроэлектроники легированные бором алмазы (приобретающие голубой цвет) крайне редко добываются в природе, поэтому долгое время ученые бились над созданием технологии лабораторного роста таких кристаллов.

В соответствии с фазовой диаграммой, для перехода углерода из графита в другую аллотропную модификацию – алмаз (имеющую плотную кристаллическую решетку кубической сингонии), требуются высокие давления около 3-5 ГПа и высокие температуры 1100-1400 °С. В природе такие условия достигаются в верхних слоях земной мантии, и алмазы образуются на

глубинах 100-200 км. Время, требуемое для образования натурального кристалла, оценивается в десятки миллионов лет. Пробыв длительное время на больших глубинах, алмазы выносятся на поверхность кимберлитовой магмой во время вулканических взрывов, образуя при этом коренные месторождения алмазов – кимберлитовые трубки [2].

Лабораторно синтезировать качественные монокристаллы алмаза больших размеров научились относительно недавно. Метод high pressure high temperature (HPHT) воспроизводит условия роста натуральных алмазов, но позволяет выращивать монокристаллы заданного размера, габитуса и уровня легирования за относительно короткие промежутки времени (несколько дней - недель), рисунок 1. В ходе HPHT роста одновременный рост граней происходит по нескольким направлениям из объемной затравки различной формы (пластина, нить, куб и т.д.). В процессе роста кристалла первые появляющиеся грани определяются ориентацией затравки, они перпендикулярны основному направлению роста. Формирование габитуса кристалла определяется отношением скоростей роста различных граней, которые, в свою очередь, зависят от температуры: варьируя данный параметр в указанном диапазоне можно получить объемные кристаллы кубической, кубооктаэдрической, ромбоэдрической и других форм, при условии неизменности давления. Легирование бором в данном процессе происходит in situ.

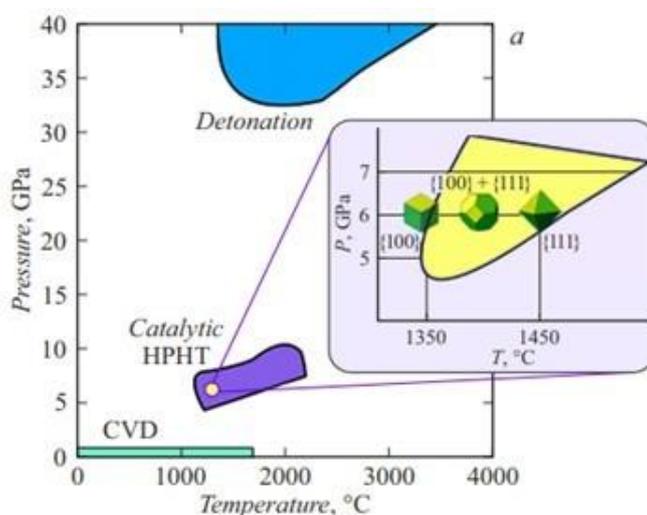


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма HPHT и CVD роста монокристаллического алмаза

В данной работе изучались характеристики HPHT монокристалла алмаза, легированного бором. Образец был выращен в НПК «Алмаз» (Сестрорецк). Для применения такого алмаза в микроэлектронике, он разрезается на набор пластин перпендикулярных основным направлениям (111) или (001), толщиной 0.5 мм, рисунок 2.

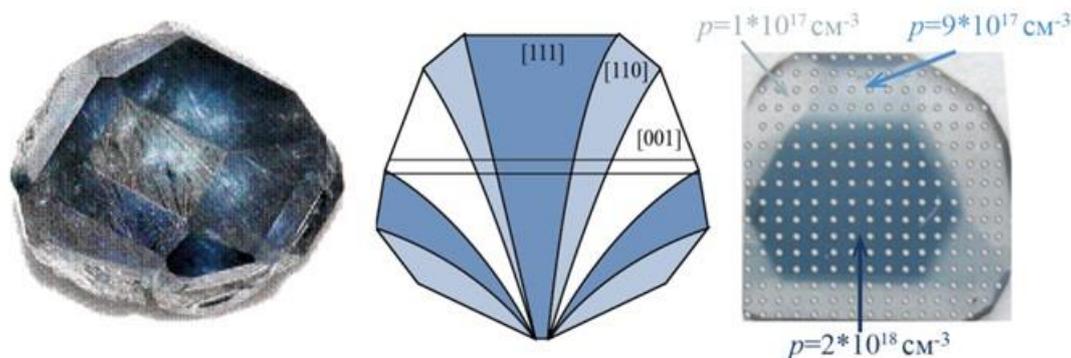


Рисунок 2 – HPHT монокристалл алмаза, легированный бором, вырезанная из него многосекторная пластина и измеренные C-V методом значения концентраций

Важнейшим отличием таких HPHT пластин от натуральных является их многосекторность, т.е. явно выраженное наличие секторов с различной окраской, свидетельствующее о различной концентрации примеси в определенных участках пластины. Это связано с тем, что в процессе «быстрого» HPHT роста скорости внедрения примеси по разным кристаллографическим

направлениям сильно отличаются. Для количественного определения концентрации носителей заряда в пластинах методом вольт-фарадных характеристик (ВФХ) на пластины были нанесены платиновые металлические контакты и сформированы диоды Шоттки. На основании этих экспериментальных данных было рассчитано отношение коэффициентов внедрения примеси по основным направлениям  $K(111):K(110):K(100)=18:9:1$  [3].

Таким образом, можно говорить о том, что современные технологии роста синтетических алмазов позволяют получать более структурно совершенные и качественные образцы, зачастую лучше натуральных камней, которые могут быть успешно использованы в приборах микроэлектроники.

1. Хмельницкий Р.А., Чучева Г.В., Галипов Н.Х. Синтетический алмаз для электроники и оптики (ИКАР, М., 2017).

2. Похиленко Н.П. Алмазный путь длиной в 3 миллиарда лет // Наука из первых рук. 2007. №4. (16).

3. Zubkov V., Solomnikova A., Koliadin A., Butler J.E. Analysis of doping anisotropy in multisectorial boron-doped HPHT diamonds // Materials Today Communications. 2020.

### ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СОЛИ ТУТТОНА $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР -177 – 40 °С

Шадрин Г.В.<sup>1</sup>, Борисов А.С.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>1,2</sup>, Фирсова В.А.<sup>2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
st076586@student.spbu.ru

Семейство медь-сульфатных соединений, относящихся к солям Туттона с формулой  $A^{2+}Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $A^{2+} = K, (K, Rb), Rb, Cs$ ), известно более 100 лет [1]. Цианохроит  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  является одним из представителей этого семейства среди минералов. Для определения теплового расширения была проведена низкотемпературная терморентгенография на поликристаллическом образце. Тепловое расширение цианохроита демонстрирует анизотропное поведение с ростом температуры (Рис. 1). В докладе рассматриваются особенности фазовых превращений  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  с ростом температуры и структурные механизмы, объясняющие анизотропию теплового расширения.

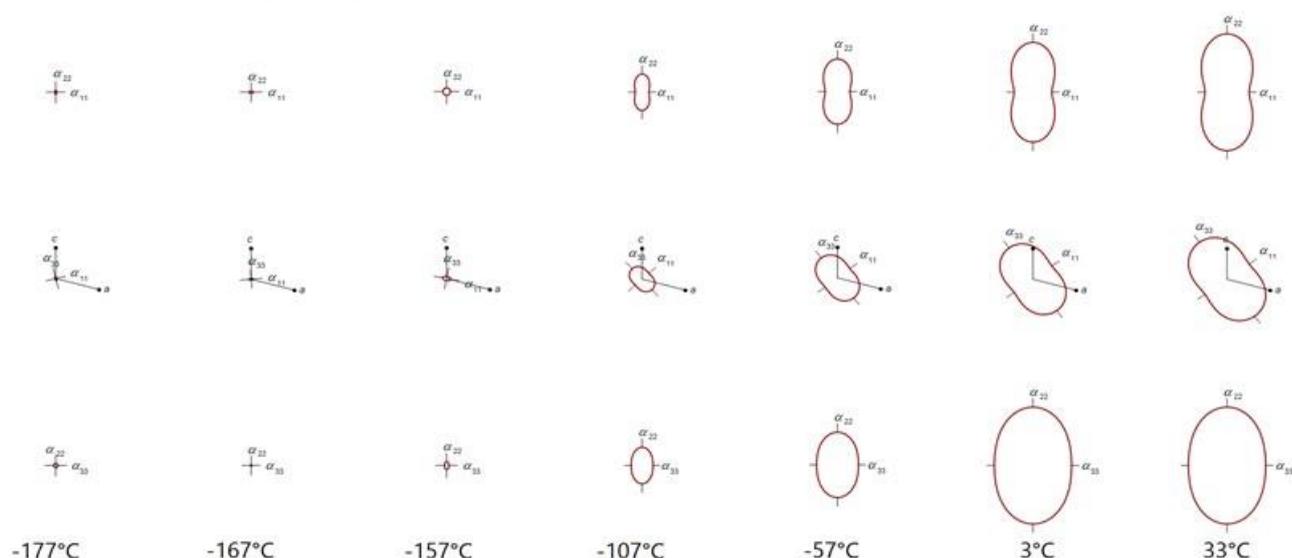


Рисунок 1 – Тензоры теплового расширения  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  при различных температурах

1. Bosi F., Belardi G., Ballirano P. Structural features in Tutton's salts  $K_2[M^{2+}(H_2O)_6](SO_4)_2$ , with  $M^{2+} = Mg, Fe, Co, Ni, Cu, \text{ and } Zn$  // American Mineralogist. 2009. V. 94. P. 74-82.

**ХАРАКТЕР ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ЭДЕНИТА**

Шевелева Р.М.<sup>1,2</sup>, Житова Е.С.<sup>2,3</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Золотарев А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

Rezeda\_marsovna@inbox.ru

Эденит является амфиболом с идеальной формулой  $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ . При этом, почти всегда Mg частично замещается Fe, образуя твердые растворы с ферроэденитом  $\text{NaCa}_2\text{Fe}^{2+}_5(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .

Исследуемый образец эденита был обнаружен среди гидротермально измененных пород на Восточно-Паужетском термальном поле (п. Паужетка, южная Камчатка, Россия). Согласно данным электронно-зондового анализа, эмпирическая формула исследуемого образца эденита  $(\text{Na}_{0.47}\text{K}_{0.04})(\text{Ca}_{1.70}\text{Fe}^{2+}_{0.21}\text{Mn}_{0.05})(\text{Mg}_{3.09}\text{Fe}^{2+}_{1.09}\text{Fe}^{3+}_{0.46}\text{Ti}_{0.21}\text{Al}_{0.15})(\text{Si}_{6.88}\text{Al}_{1.12})\text{O}_{22}(\text{OH}_{1.66}\text{O}_{0.34})$  [1].

Термическое поведение эденита было исследовано методами порошковой терморентгенографии *in situ* в интервале температур 25-1000 °С с шагом 25 °С, а также рентгеноструктурного монокристалльного анализа с прокаливанием *in situ* (в интервале 27-927 °С, шаг 100 °С) и *ex situ* (образцы прокаливались при 200, 400, 500, 600, 700, 800, 900 °С и охлаждались до комнатной температуры).

По результатам порошковой терморентгенографии, было выявлено 3 этапа термического расширения эденита: (I) 25-525 °С, (II) 550-800 °С и (III) 825-1000 °С. По результатам рентгеноструктурного анализа с нагреванием образцов *in situ* и *ex situ* выделяется два этапа термического расширения эденита в следующих интервалах температур: (I) 27-627 °С и (II) 727-927 °С (*in situ*)/(I) 25-500 °С и (II) 600-900 °С (*ex situ*). Коэффициенты термического расширения для каждого этапа указаны в Таблице, графики зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры показаны на Рисунке 1.

Таблица. Коэффициенты термического расширения ( $\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).

T	$\alpha_{11}$	$\alpha_{22}$	$\alpha_{33}$	$\alpha_{\beta}$	$\mu_{a1}$	$\mu_{c3}$	$\alpha_V$
<i>По результатам порошковой терморентгенографии</i>							
25-525	11.2(3)	11.0(3)	2.8(7)	-4.4(2)	47.4	32.8	25.1(6)
550-800	-15(6)	От 14(5) до -9(8)	16(6)	13.7(8)	35.8	21.2	от 14.0(5) до -8(8)
825-1000	13(4)	11(4)	-0.4(1)	-6.1(4)	37.9	23.4	23(7)
<i>По результатам монокристалльной терморентгенографии</i>							
25-627	12.1(1)	11.0(1)	4.4(1)	4.0(2)	49.4	34.8	27.5(2)
727-927	-28.9(2)	-3.75(2)	-10.4(1)	4.2(1)	19.9	5.5	43.1(3)

I этап характеризуется тепловым расширением кристаллической структуры эденита, параметры *a*, *b* и *c* монотонно возрастают при нагревании *in situ* и почти не меняются в результате прокаливании *ex situ*. Дальнейшее нагревание приводит к окислению примесного железа  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , в результате чего по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа *in situ* и *ex situ* значения параметров элементарной ячейки уменьшаются (этап II), а по результатам порошковой терморентгенографии характер термического расширения эденита меняется в 2 этапа (II и III). Такое различие термического поведения кристаллической решетки по порошковым и монокристалльным данным наблюдается в зависимости от условий экспериментов: скорости нагрева, длительности съемки, размера кристаллов. По данным рентгеноструктурного анализа также обнаружено упорядочение примеси Fe в результате окисления по позициям M1 и M3, в то время как позиция M2 почти полностью становится заселена Mg. Это проявляется также в изменении длин связей: связи  $\langle \text{M1-O} \rangle$  и  $\langle \text{M3-O} \rangle$  сокращаются от  $\sim 2.085$  до  $\sim 2.065$  Å, а связи  $\langle \text{M2-O} \rangle$ , напротив, увеличиваются от 2.079 до 2.100 Å.

Таким образом, примесное железо в структуре эденита определяет характер термического расширения минерала вследствие окисления  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$  при нагревании.

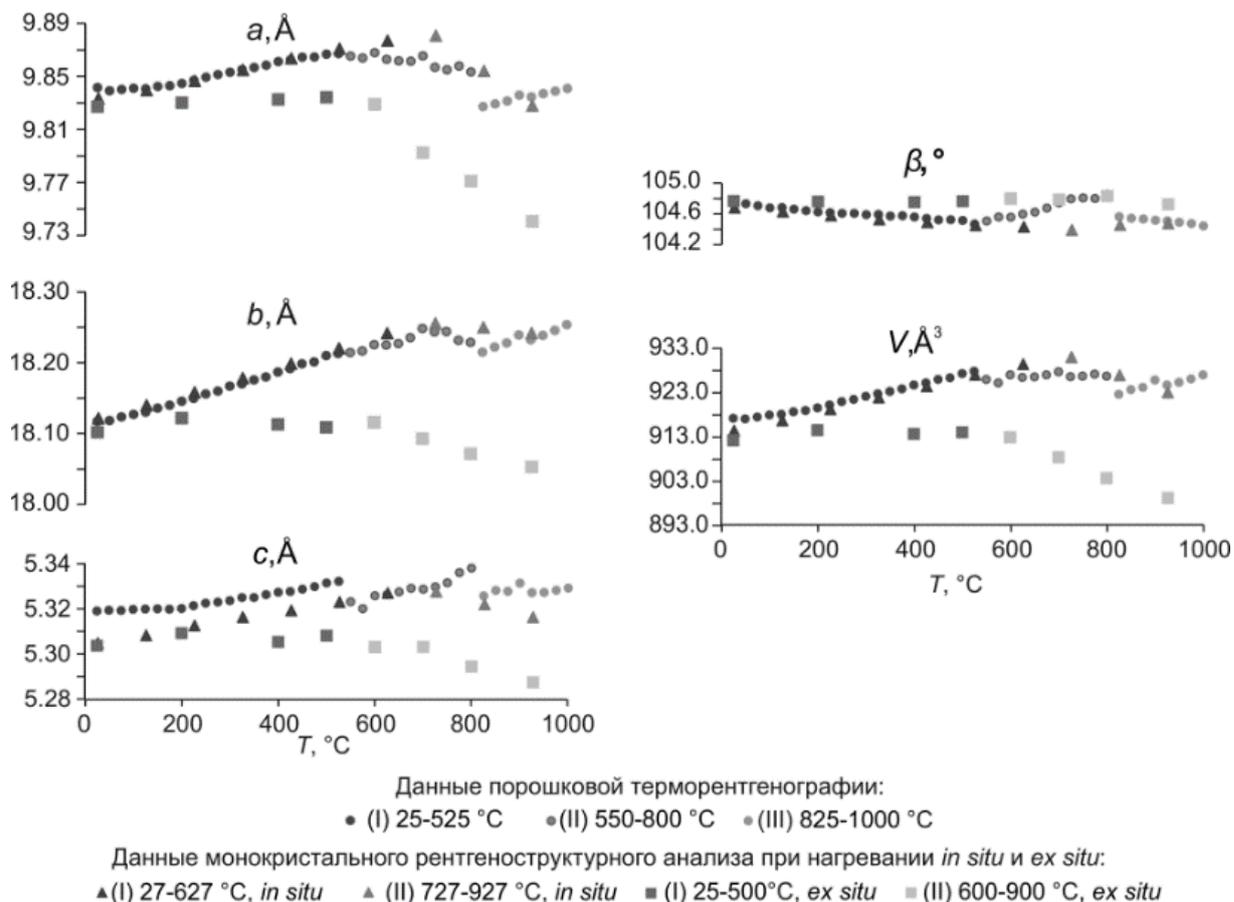


Рисунок 1 – Зависимости параметров элементарной ячейки эденита от температуры по результатам порошковой терморентгенографии и рентгеноструктурного анализа с прокаливанием образцов *in situ* и *ex situ*

1. Житова Е.С., Кржижановская М.Г. Поведение эденита при повышенной температуре: окисление железа // Конференция и школа для молодых ученых Терморентгенография и Рентгенография Наноматериалов (ТРРН-4) (Сборник тезисов). 2020. С. 51.

*Работа выполнена в рамках НИР 0081-2022-0002. Исследования проводились в ресурсных центрах СПбГУ «РДМИ» и «Геомодель».*

### ТЕРМИЧЕСКИЕ РАСШИРЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$

Шорец О.Ю., Шаблинский А.П.

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

olga\_frooze@rambler.ru

В 2015 году был открыт новый минерал бубноваит ( $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ ) он кристаллизуется в тригональной сингония, пр. гр.  $P31c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 10.804 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.011 \text{ \AA}$ ,  $V = 2225 \text{ \AA}^3$ . Кристаллическая структура этого сульфата была решена в [1]. В данной работе твердофазным методом был получен синтетический аналог бубноваита. В качестве химических реактивов для синтеза по стехиометрии  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$  использовали:  $Na_2SO_4$  (осч),  $CaSO_4$  (осч),  $K_2SO_4$  (осч). После выдержки на 600 °C получали искомое соединение.

Методом терморентгенографии был исследован полученный образец  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ , при нагревании до 760°C. Исследование проводили на воздухе с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV ( $CuK\alpha$ , 40 кВ / 30 мА, геометрия на отражение, позиционно-чувствительный счетчик D-Tech Ultra) с термоприставкой. Условия съемки: 20–800 °C, шаг 20 °C, средняя скорость нагревания 50 °/ч,  $2\theta=5-80^\circ$ . Обработку терморентгеновского эксперимента и расчет параметров расширения проводили по программе RTT [2].

При нагревании  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$  от комнатной температуры и до 260 °С мы видим гомогенный образец выше появляются пики  $Na_2Ca(SO_4)_2$ . И уже при температурах выше 400 °С мы наблюдаем высокотемпературную гексагональную фазу. Для чистого НТ  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$  параметры ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем ячейки  $V$  в функции от температуры были аппроксимированы полиномами второй степени. Вычисленные по полиномам значения коэффициентов термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты термического расширения  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ .

Фаза	T, °C	$\alpha_a (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_c (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$	$\alpha_V (\times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}^{-1})$
$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$	30	24(3)	4(3)	52(6)
	100	23(1)	25(2)	71(3)
	250	22(2)	72(4)	116(3)

1. Gorelova L.A., Vergasova L.P., Krivovichev S.V. et al. Bubnovaite,  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ , a new mineral species with modular structure from the Tolbachik Volcano, Kamchatka peninsula, Russia // Eur. J. Miner. 2016. V. 28. P. 677–686.

2. Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. Rietveld To Tensor: программа для обработки порошковых рентгendifракционных данных, полученных в переменных условиях // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. С. 33–40.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-77-10066).*



**Материалы и  
технологии  
в области  
энергетики**



**ПЛАТИНИРОВАННЫЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГИБРИДНЫЕ  
ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ТИТАНАТА  $H_2La_2Ti_3O_{10}$**

Губанова А.Н., Давыдов Н.А., Родионов И.А., Силуков О.И., Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st097979@student.spbu.ru*

В современном мире экологические проблемы, вызванные использованием ископаемого топлива, стали особенно актуальными. Так, водород, получаемый в результате фотокаталитического расщепления воды и органических субстратов под действием солнечного света, может стать многообещающей заменой углеводородному топливу. Среди гетерогенных фотокатализаторов особое место занимает класс слоистых перовскитоподобных оксидов, в структуре которых наблюдается чередование отрицательно заряженных блоков перовскита с блоками другой структуры, называемыми межслоевым пространством, которое способно выступать в качестве отдельной реакционной зоны в фотокаталитическом процессе [1]. Введение органических молекул, например, аминов, в межслоевое пространство повышает фотокаталитическую активность образцов в реакции получения водорода из 1% (мол.) водного раствора метанола под действием ультрафиолетового облучения [2]. В этом случае образцы, дополнительно модифицированные фотоосажденными частицами платины, проявляют особенно высокую активность. С одной стороны, данный эффект может быть вызван расширением межслоевого пространства, приводящим к увеличению доступности этой зоны для молекул воды и метанола. Однако, органические компоненты претерпевают различные превращения под воздействием УФ-излучения [3]. В то же время активность фотокатализатора остается постоянной на протяжении всего эксперимента. С другой стороны, стабильная активность органо-неорганических гибридов также может быть связана с осаждением частиц платины в межслоевом пространстве, расширенном введением молекул аминов. В этом случае активность образцов сохранялась бы даже после разложения органических модификаторов.

Данная работа посвящена изучению влияния органических модификаторов на процесс фотоосаждения частиц платины и взаимосвязи этого процесса с наблюдаемой фотокаталитической активностью гибридных образцов. С этой целью были успешно синтезированы органические платинированные производные состава  $H_2La_2Ti_3O_{10} \times RNH_2/Pt$  и  $H_2La_2Ti_3O_{10}/Pt \times RNH_2$  ( $R = Me, Oc$ ), в которых процесс интеркаляции молекул аминов и процесс платинирования выполнялись в разной последовательности (рис. 1). Также было проведено сравнение фотокаталитической активности полученных органо-неорганических гибридов. Расположение наночастиц Pt было изучено путем селективного травления раствором царской водки. Предполагалось, что частицы, расположенные на поверхности фотокатализатора, растворяются под действием царской водки, в то время как частицы, расположенные в межслоевом пространстве - нет. Исходные образцы, покрытые платиной, и обработанные царской водкой, были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и атомно-эмиссионной спектроскопии.

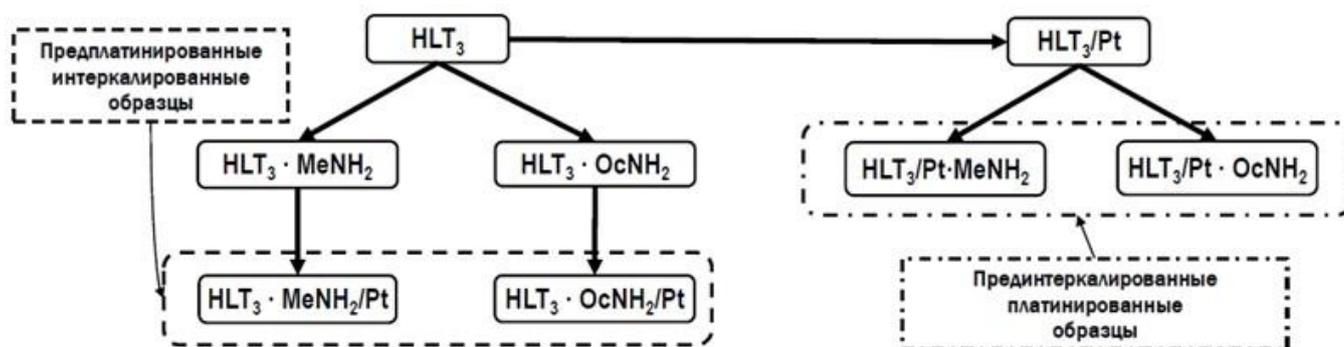


Рисунок 1 – Схема синтеза целевых образцов, где  $KLt_3 - K_2La_2Ti_3O_{10}$ ,  $HLT_3 - H_2La_2Ti_3O_{10}$

В результате было обнаружено, что интеркаляция органических молекул может влиять на осаждение частиц платины в слоистом оксиде. Таким образом, повышенная активность фотокатализаторов может быть обусловлена двумя факторами – осаждением наночастиц Pt в

межслоевом пространстве, а также расширением этого пространства в ходе внедрения органических модификаторов.

1. Родионов И.А. Фотокаталитическая активность слоистых перовскитопобных оксидов в практически значимых химических реакциях // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 3. С. 248-274.
2. Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov et all. Photocatalytic Activity of n-Alkylamine and n-Alkoxy Derivatives of Layered Perovskite-like Titanates  $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Nd$ ) in the Reaction of Hydrogen Production from an Aqueous Solution of Methanol // Catalysts. 2021. 11. 11279.
3. Rodionov I.A., Gruzdeva E.O., Mazur A.S., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Zvereva I.A. Photocatalytic Hydrogen Generation from Aqueous Methanol Solution over n-Butylamine-Intercalated Layered Titanate  $H_2La_2Ti_3O_{10}$ : Activity and Stability of the Hybrid Photocatalyst // Catalysts. 2022. 12. 1556.

*Работа проведена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Физические методы исследования поверхности». Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00184). Автор выражает благодарность к.х.н. Родионову И.А. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.*

## СИНТЕЗ И ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $CoO@CuO$ НА УГЛЕРОДНОМ ТЕМПЛАТЕ

Дмитриев Д.С., Теневич М.И., Попков В.И.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия  
elchemorg@gmail.com

Фотоэлектродокаталитические материалы представляют большой интерес для «чистой» энергетики будущего. Достаточно долгое время в качестве таких материалов использовали системы на базе  $TiO_2$ . В основном это трубчатые структуры с высокой электрохимической площадью поверхности. Однако в последнее время появилась возможность синтеза трубчатых структур с использованием в качестве темплатов углеродных материалов. Кроме этого на смену хорошо известным  $TiO_2$ -системам приходят композиты, базирующиеся на меди, металлах подгруппы железа с добавлением небольшого количества фотоактивных соединений ( $ZnO$ ,  $CoO$ ,  $CdO$  и др.) [1, 2].

В данном исследовании был проведен синтез фотоэлектродокаталитического композита  $CoO@CuO$  электрохимическим темплатным методом. Синтез выполнялся в два этапа. На первом этапе углеродный темплат (углеродный фетр) был покрыт слоем гальванической меди из цитратного электролита. Далее, из хлоридного электролита кобальтирования был нанесен тонкий слой кобальта, при этом в процессе электроосаждения кобальта происходила перекристаллизация подслоя меди. В результате на поверхности покрытия сформировывался композит медь-кобальт. На втором этапе происходило удаление темплата путем отжига на воздухе при температурах 300-400-500°C.

Фотоэлектродокаталитические измерения синтезированных материалов выполняли на установке, схема которой изображена на рисунке 1.

В качестве рабочего электрода (WE) использовали ИТО-стекло с нанесенным активным материалом.  $AgCl/Ag$ -электрод и Pt проволока выступали как электрод сравнения (RE) и вспомогательный электрод (CE). Облучение осуществляли с помощью 3W LED источника с длиной волны 450 нм. On-Off тест выполняли с использованием MOSFET модуля и генератора сигналов. На рисунке 2 изображены микрофотографии сканирующей электронной микроскопии, демонстрирующие влияние температуры отжига на морфологию получаемых композитов. В ходе термической обработки при  $T=400^\circ C$  был получен материал с коаксиальной структурой и электрохимической активной площадью поверхности  $3350\text{ см}^2$  на  $1\text{ см}^2$  геометрической поверхности.

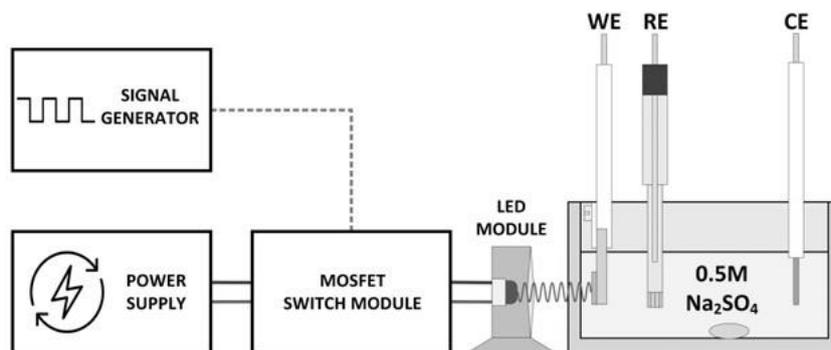


Рисунок 1 – Экспериментальная установка для измерения фотоэлектрокаталитических свойств

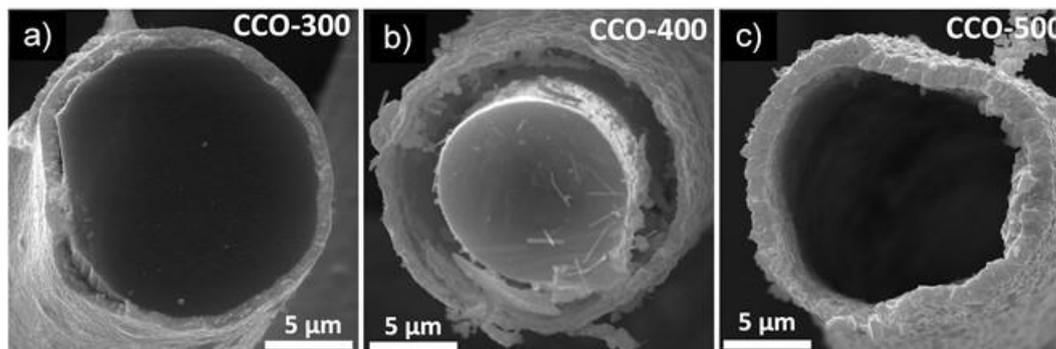


Рисунок 2 – Микрофотографии образцов композита CoO@CuO с температурой отжига 300°C (а), 400°C (b) и 500°C (с)

Из результатов фотоэлектрокаталитических измерений, представленных на рисунке 3 видно, что наибольшая фотокаталитическая активность наблюдается для композита CoO@CuO-400 и составляет 16 мкА/см<sup>2</sup>. Резкое снижение величины фототока для CoO@CuO-500 обусловлено как увеличением размеров кристаллитов, так и снижением электропроводности композита по причине частичного перехода CoO в Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

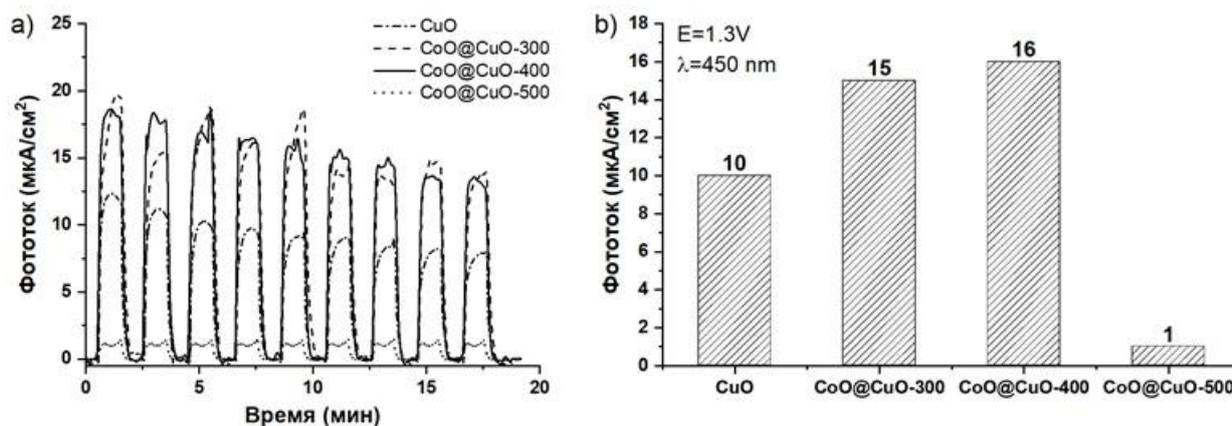


Рисунок 3 – Результаты фотоэлектрокаталитических измерений: хроноамперограммы (а) и значения фототока образцов CoO@CuO (b)

1. Fei W., Song Y., Li N. и др. Fabrication of visible-light-active ZnO/ZnFe-LDH heterojunction on Ni foam for pollutants removal with enhanced photoelectrocatalytic performance // Solar Energy. 2019. № 188. С. 593-602.

2. Yu Z., Li Y., Qu J. и др. Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance with a hierarchical heterostructure: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodots anchored TiO<sub>2</sub>@P-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coreshell nanorod arrays // Chemical Engineering Journal. 2021. № 404. 126458

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №21-73-10070).*

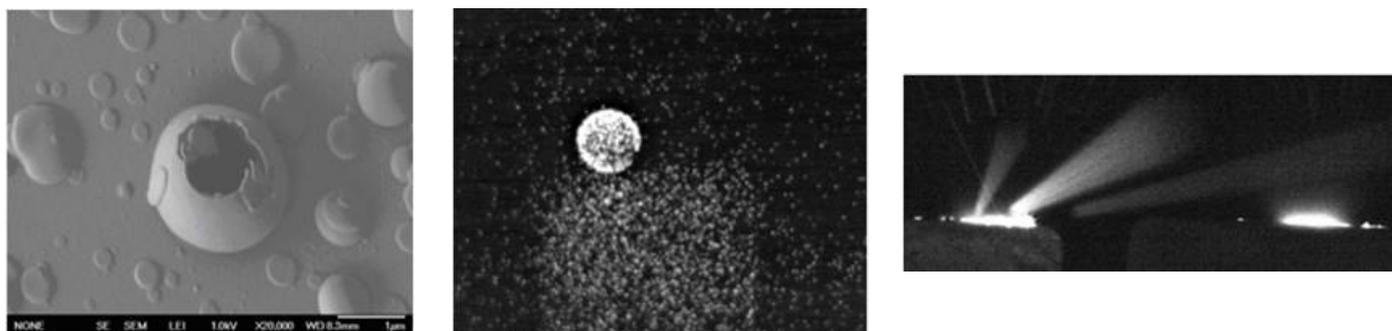
## АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ ПОЛЫХ ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК (ПУЗЫРЕЙ), ПРОДУКТОВ РЕЛАКСАЦИИ ПЕРЕГРЕТОГО РАСПЛАВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, НАГРЕТОГО ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

Сидельников Д., Беляев Г.Е., Величко А.М., Ларичев М.Н.

Федеральный исследовательский центр Химическая физика им Н.Н. Семенова РАН, ИНЭПХФ РАН  
им. Тальрозе, Москва, Россия  
sidelnikov.d@phystech.edu

Высокотемпературная химия оксида алюминия – тема малоизученная и крайне интересная для ряда областей науки и техники. Во-первых, алюминий является широко распространённым и относительно дешёвым источником энергии, применение которого позволяет решить ряд технических задач и приводит к образованию высокотемпературных форм его оксида; во-вторых, разработка способа эффективного восстановления Al из оксида может быть связана с преобразованием расплавов его оксидных форм. Опыты по лазерной абляции позволяют изучать высокотемпературные формы оксида Al [1], их эволюцию во времени при остывании, их квазиравновесную стехиометрию.

В данной работе проведен анализ эволюции впервые обнаруженных форм перегретого расплава  $Al_2O_3$  (полых замкнутых оболочек (пузырей), описанных в [1]), вылетающих из кратера после мощного лазерного наносекундного импульса. Эти пузыри имели диаметры в диапазоне от долей микрона до нескольких миллиметров. Толщина оболочки составляла 10-20 нм для микронных образцов, высаженных на поверхность образца свидетеля, и порядка 0,1 мм для образцов миллиметрового размера. Характерно, что форма наблюдавшихся треков свидетельствовала об увеличении размера частиц этого класса по мере удаления от кратера. Ниже приведены фотографии частиц, осевших на поверхности-свидетеле, и треков, наблюдавшихся в опытах.



С использованием литературных данных по высокотемпературным значениям параметров  $Al_2O_3$  (парциальных давлений продуктов испарения оксида алюминия [3] и коэффициента его поверхностного натяжения  $\sigma$  [2]) и законов классической физики получено уравнение, связывающее внутреннее давление газа  $P$  с характеризующими пузырь параметры: температурой  $T$ , массой вещества газа  $\vartheta$ , и радиусами внутренней и внешней оболочки пузыря,  $r_{внутр}$  и  $r_{внеш}$ , соответственно. ( $R$  – универсальная газовая постоянная)

$$P = \frac{3 \cdot \vartheta \cdot R \cdot T}{4 \cdot \pi \cdot r_{внутр}^3} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot (r_{внеш} + r_{внутр})}{r_{внеш} \cdot r_{внутр}} \quad (1)$$

Используя этот подход, было показано, что значение давления газа внутри пузыря должно превышать парциальное давление летучих субоксидов алюминия при данной температуре, что указывает на «захват» оболочкой посторонних газов при формировании пузыря или о выделении газов из вещества образовавшейся оболочки. Отметим, что температурная зависимость  $\sigma$  является убывающей функцией при постоянстве химического состава плёнки.

Как следует уравнения (1), изменение размера пузыря может являться результатом изменения значения  $\sigma$  и количества и/или температуры газа внутри пузыря, факторов, определяющих давление газа  $P$  внутри него. Уменьшение температуры пузыря определяется процессами излучения с его поверхности и испарением компонент расплава в окружающую среду. В изучаемом диапазоне температур и размеров частиц влияние испарения на температуру частицы преобладает над

излучением. Измерения, проведенные в работе [1] показывают, что во время полета поверхность частиц с треками постоянной ширины остывает. Для пузырей это должно приводить к уменьшению их размера.

Для объектов (пузырей), характеризующихся расширяющимся треком, можно предложить ряд гипотез, объясняющих этот феномен. «Захваченные» пузырьком при образовании субоксида алюминия способны к рекомбинации и конденсации с положительным тепловым эффектом. Однако эти процессы приведут к уменьшению количества газа внутри, и итоговое влияние на радиус частицы зависит от изменения температуры, которая должна в таком случае возрасти быстрее, чем падает количество газа. Альтернативно, изменение поверхностного натяжения как следствие преобразования её элементного состава из-за инконгруэнтности испарения, является возможным объяснением для аномального расширения остывающих пузырей. В этом случае могут проявляться скоротечные структурные изменения в поверхностном слое расплава, приводящие к уменьшению коэффициента поверхностного натяжения расплава, несмотря на падение температуры.

Анализ показывает, что наблюдаемое явление представляет интерес с точки зрения установления химической, энергетической, стехиометрической динамики квазиравновесного перегретого расплава  $Al_2O_3$ . Проявляемые оксидом свойства должны учитываться в возможных высокотемпературных техпроцессах, приводящих к образованию подобных состояний, или при высокотемпературном применении оксида алюминия.

1. Larichev M. N., Belyaev G.E., Stepanov I.G., et al. Application of two-color pyrometer for studying flying luminous particles: Products of alumina laser ablation. // Rev. Sci. Instrum. 2019.

2. Корепанов М.А. Поверхностное натяжение жидкого оксида алюминия // Химическая физика и мезоскопия. 2013. Т. 13. № 1. С. 84. 89.

3. Червонный А.Д. Состав газовой фазы над  $Al_2O_3$  при 2300-2600К, энтальпии атомизации  $AlO$ ,  $Al_2O$ ,  $Al_2O_2$  // Теоретическая неорганическая химия 2010. Т. 55. № 4. С. 611.

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ U-Pb-Bi-Fe-Cr-Ni-N-O

Тимчук А.В.<sup>1,2</sup>, Кургузкина М.Е.<sup>1,3</sup>, Шуваева Е.Б.<sup>1,2</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский технологический институт им. А.П. Александрова,  
Сосновый Бор, Россия

<sup>3</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия  
avtimchuk@etu.ru

Развитие инновационных проектов быстрых реакторов требует не только расчетного, но и экспериментального обоснования безопасности реакторных установок. Характер взаимодействия конструкционных и функциональных материалов активной зоны (АЗ) таких реакторов в условиях тяжелых запроектных аварий остается неисследованным.

В настоящей работе обобщены и систематизированы данные о фазовых равновесиях в системе U-Pb-Bi-Fe-Cr-Ni-N-O. Данная многокомпонентная система и ее подсистемы отвечают основным материалам АЗ новых быстрых реакторов с нитридным топливом, стальными оболочками ТВЭЛ и тяжелым жидкометаллическим теплоносителем, а также продуктам их взаимодействия и окисления.

Также представлены результаты экспериментального исследования взаимодействия модельного нитридного топлива на основе нитрида урана с расплавом стали оболочек ТВЭЛ и свинцово-висмутовым теплоносителем в окислительной атмосфере. На рис. 1 представлены СЭМ-изображения оксидной корки, сформированной на поверхности закристаллизованного слоя на основе стали. Отмечены идентифицированные методом рентгеноспектрального микроанализа фазы.

Образование некоторых соединений в подсистемах Pb-Fe-O, Pb-U-O, Bi-U-O, Fe-Cr-O можно спрогнозировать, опираясь на существующие исследования [1-4]. Известен ряд соединений  $PbO-Fe_2O_3$  с различным соотношением  $PbO/Fe_2O_3$  [1]. Установлено существование уранатов свинца  $PbUO_4$ ,  $Pb_3UO_6$  [2] и висмута  $BiUO_4$ ,  $Bi_2UO_6$  [3]. Изучено образование твердых растворов со структурой корунда и шпинели в системе Cr-Fe-O [4].

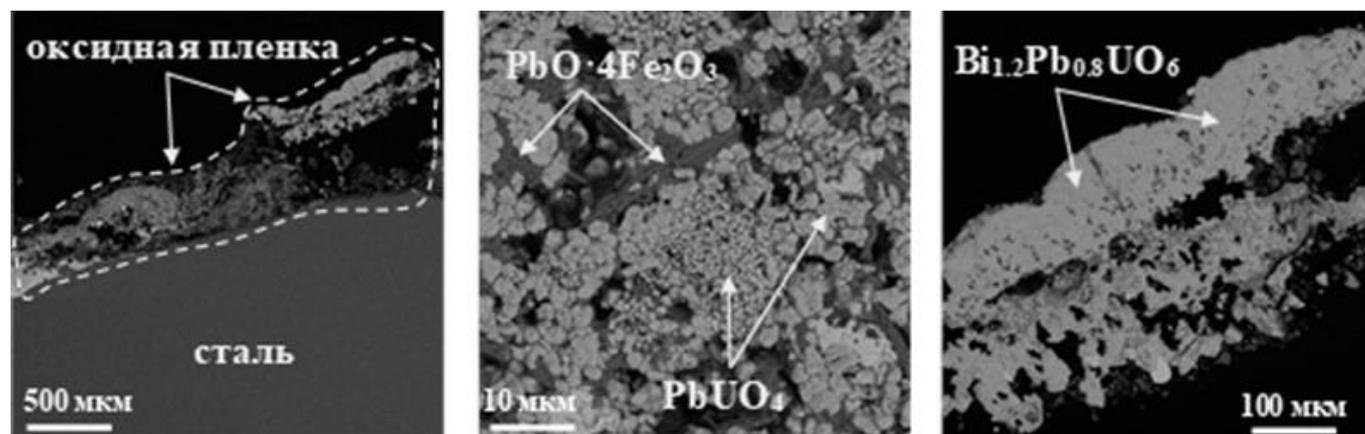


Рисунок 1 – Продукты окисления в системе ТЖМТ-UN-сталь

Высокое давление насыщенного пара приводит к испарению свинца и висмута из расплава и активному образованию аэрозолей. Химический состав аэрозолей был проанализирован методами энергодисперсионной (РСМА) и волнодисперсионной (РСФА) спектрометрии. Установлен факт уноса Fe, Cr, Mn, и U в составе свинцово-висмутевого аэрозоля.

Составы проб аэрозолей, отобранных в ходе эксперимента, представлены в таблице 1. Информация о растворимости Fe, Cr, Ni в свинце, висмуте и свинцово-висмуте эвтектике представлена в [5].

Таблица 1. Компонентный состав аэрозолей в условиях окислительной атмосферы (мол. %)

Проба	Метод	PbO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	UO <sub>2</sub>
№1	РСМА	61,88	37,66	0,47	-			
	РСФА	60,31	38,38	0,48	0,56	0,14	0,05	0,09
№2	РСМА	60,73	38,64	0,51	0,03	0,08	-	
	РСФА	58,78	39,81	0,44	0,60	0,16	0,06	0,15
№3	РСМА	63,59	36,14	0,27	-			
	РСФА	61,74	36,96	0,29	0,54	0,13	0,03	0,31

Полученная информация расширяет представление о процессах, происходящих в ходе гипотетической тяжелой аварии с разгерметизацией АЗ с ТЖМТ и нитридным топливом, продуктах взаимодействия и окисления материалов, а также способствует безопасному переходу к технологиям замкнутого ядерного топливного цикла и их устойчивому развитию.

1. Shevchenko M., Jak E. Experimental phase equilibria studies of the Pb-Fe-O system in air, in equilibrium with metallic lead and at intermediate oxygen potentials // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. V. 48. P. 2970-2983.

2. Popa K. et al. Thermal properties of PbUO<sub>4</sub> and Pb<sub>3</sub>UO<sub>6</sub> // Journal of Nuclear Materials. 2016. V. 479. P. 189-194.

3. Popa K. et al. Further insights into the chemistry of the Bi-U-O system // Dalton Transactions. 2016. V. 45. №. 18. P. 7847-7855.

4. Perrot P., Chromium-Iron-Oxygen, in: G. Effenberg, S. Ilyenko (Eds.), Landolt-Börnstein New Series IV/11D3, 2008.

5. Fazio C., Sobolev V., Aerts A., et al. Handbook on Lead-Bismuth Eutectic Alloy and Lead Properties, Materials Compatibility, Thermal-Hydraulics and Technologies – 2015 Edition, P: NEA, 2015.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-29-01493). Авторы выражают благодарность коллективу отдела исследований тяжелых аварий ФГУП «НИИ им. А.П. Александрова» за помощь в проведении экспериментальных исследований.*

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАЩИХ МАРГАНЕЦ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО ОКСИДА $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$

Устинова А.И., Войтович В.В., Силуков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
st097834@student.spbu.ru

Фотокаталитическое разложение воды и водных растворов органических соединений под действием солнечного излучения в последние годы все больше привлекает внимание исследователей, благодаря возможности получения экологически чистого водородного топлива. Именно поэтому в современной науке остро стоит вопрос поиска новых фотокатализаторов, для решения двух основных проблем: сдвига области действия из ультрафиолетовой в видимую область спектра, так как до поверхности Земли доходит лишь малая часть ультрафиолетового излучения Солнца, а также повышение эффективности фотокатализа в целом, так как известные фотокатализаторы не обладают желаемым уровнем фотокаталитической активности.

Один из активно исследуемых классов фотокатализаторов – слоистые перовскитоподобные оксиды (СППО). СППО – кристаллические соединения, в структуре которых имеет место последовательное чередование двумерных блоков (слоев), обладающих структурой перовскита, со слоями, обладающими иным типом структуры (межслоевым пространством). Некоторые СППО обладают способностью вступать в реакции ионного обмена, суть которых заключается в замещении катионов межслоевого пространства другими катионными частицами. Большой интерес вызывает способность таких соединений к эксфолиации (расщепление слоистого оксида на нанослои). В межслоевое пространство СППО возможно внедрение органических молекул [1].

Трехслойный перовскитоподобный титанат  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  относится к фазам Раддлесдена-Поппера (Рис. 1) [2]. Известно, что это соединение обладает фотокаталитической активностью в реакции выделения водорода из водных растворов под ультрафиолетовым излучением [3], но неактивно под видимым излучением. Согласно литературным данным, катионное замещение в структуре таких фотокатализаторов может привести к возникновению светопоглощения в видимой области [4].

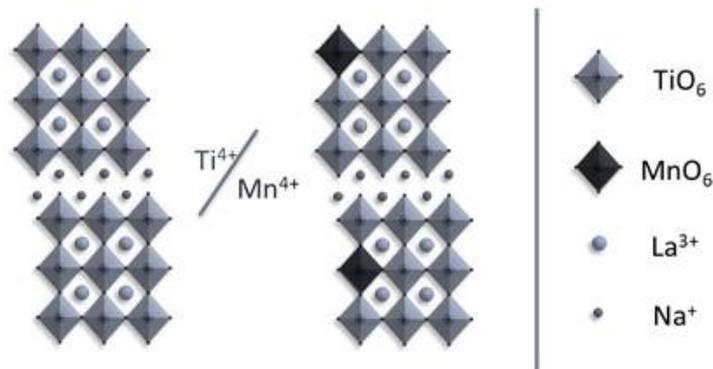


Рисунок 1 – Схематическое изображение структуры  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{10}$

В докладе приводятся результаты разработки методики синтеза слоистых перовскитоподобных титанатов, состава  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Mn}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_{10}$  со степенью замещения Ti на Mn в диапазоне от 0.1 до 1.7, исследования структуры полученных соединений, их количественного состава, области светопоглощения и фотокаталитической активности расщепленных и протонированных форм этих соединений в реакции генерации водорода из водного раствора метанола. Соединения были синтезированы по стандартной керамической технологии, оптимальные условия синтеза подбирались путем варьирования температуры, длительности и количества стадий прокаливания, избытка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Были получены однофазные образцы со степенью замещения Ti на Mn диапазоне от 0.1 до 1.0 что подтвердилось методом рентгенофазового анализа. Было установлено, что Mn-содержащие оксиды изоструктурны соединению, не содержащему марганца. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния выявлено, что марганец преимущественно внедряется в центральный октаэдр перовскитного блока. Данные, полученные методом спектроскопии диффузионного отражения, свидетельствуют об уменьшении ширины запрещенной зоны и появлению светопоглощения в видимой области спектра при внедрении марганца в структуру оксида, однако исследование фотокаталитической активности полученных образцов под

ультрафиолетовым и видимым излучением в водном растворе 1% (мол.) метанола с использованием Pt в качестве сокатализатора показало снижение эффективности фотокатализа при замещении катионов титана на катионы марганца, что связано с изменением положения краев валентной зоны и зоны проводимости.

1. Rodionov I.A., Zvereva I.A. Photocatalytic activity of layered perovskite-like oxides in practically valuable chemical reactions // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85, № 3. P. 248–279.
2. Toda K. et al. Crystal Structure and Ionic Conductivity of a Layered Perovskite,  $\text{Na}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  // Journal of the Ceramic Society of Japan. Ceramic Soc of Japan, 1994. Vol. 102, № 1188. P. 737–741.
3. Rodionov I.A. et al. Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates  $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd) // Russ J Gen Chem. 2012. Vol. 82, № 7. P. 1191–1196.
4. Wang B. et al. Hydrogen evolution by photocatalytic decomposition of water under ultraviolet–visible irradiation over  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{10+\delta}$  perovskite // Int J Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35, № 8. P. 3306–3312.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №19-13-00184).*

*Работа проведена с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии».*

## ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Циммерман А.И.<sup>1</sup>, Шаненков И.И.<sup>1,2</sup>, Насырбаев А.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия

<sup>2</sup>Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия

alexsimmer@yandex.ru

Интерес к генераторам плазмы растет с каждым годом за счет широкого диапазона области их возможного применения. Такие устройства применяют в аналитических устройствах, двигателях для спутников, лазерной технике, а также для нанесения покрытий на различные поверхности и синтеза нано- и микропорошков [1]. Генераторы плазмы подразделяют в зависимости от кинетической энергии ионов  $E_i$ . Для генерации потоков с  $E_i > 10$  эВ применяют ионные инжекторы или плазменные ускорители [2]. Отличительной особенностью ускорителей плазмы является то, что генерируемая в них плазма квазинейтральна. Существует три типа ускорителей: тепловые, термомагнитные и электромагнитные. Электромагнитные плазменные ускорители являются наиболее универсальными, поскольку магнитное поле в них может быть собственным, что обеспечивает перспективность применения таких устройств с точки зрения многообразия режимов работы и возможности их регулирования [3]. В этот класс генераторов плазмы входит коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ). Существует множество оригинальных модификаций КМПУ, адаптированных для решения конкретных прикладных задач: метание макротел, получение ультрадисперсных порошков различных материалов, нанесение покрытий на мишень [4].

В данной работе рассмотрены способы инициирования дугового разряда с использованием металлических проволок и графитизации. Установлено, что применение графитизации выглядит предпочтительней в силу большей технологичности процедуры. Показана возможность снижения амплитуды тока дугового разряда на 29 %, что обеспечивает уменьшение электродинамических нагрузок на все узлы системы. Экспериментально определена оптимальная длина канала формирования плазменной структуры, способствующая получению высокого КПД преобразования накопленной энергии в подведенную и надежности работы системы.

1. Sanito R. C., You S. J., Wang Y. F. Application of plasma technology for treating e-waste: A review // J. Environ. Manage. 2021. T. 288. C. 112380.
2. Subramaniam V., Panneerchelvam P., Raja L. L. Modeling of thermalization phenomena in coaxial plasma accelerators // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. T. 51. №. 21. C. 215203.
3. Beemer H. D., McNab I. R. Launch parameters of a lunar ice payload traveling via

electromagnetic mass accelerator // Acta Astr. 2023. Т. 207. С. 24-32.

4. Shanenkov I., Tsimmerman A., Nassyrbayev A., Nikitin D., Tabakaev R., Sivkov A. Plasma dynamic synthesis of dispersed metal oxide materials in CO<sub>2</sub> medium // Ceram. Int. 2023. Т. 49. №. 21. С. 34232-34247.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ И КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Локтюшкин Н.Р.<sup>1</sup>, Фарафонов Н.В.<sup>1,2</sup>, Калинина М.В.<sup>2</sup>, Мякин С.В.<sup>1</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкова, Санкт-Петербург, Россия  
nikolayfarafonov23@gmail.com

В связи с нестабильностью на рынке углеводородов и обострением экологических проблем в последнее время происходит довольно сильное изменение структуры энергетического сектора. Большое внимание привлекают топливные элементы (ТЭ) – электрохимические устройства, непосредственно преобразующие химическую энергию топлива и окислителя в электроэнергию.

Перспективными являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Среднетемпературные топливные элементы функционируют в интервале 300–700 °С, что обуславливает их высокую энергетическую эффективность – КПД 50–70%, уменьшает влияние каталитических ядов на электроды, увеличивает скорость электродных реакций.

Целью данной работы является жидкофазный синтез методом совместного осаждения гидроксидов и исследование физико-химических свойств нанопорошков и керамики в системах CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для электролитных материалов современных энергоэффективных среднетемпературных топливных элементов.

Синтез ксерогелей, порошков и керамических материалов состава (CeO<sub>2</sub>)<sub>(1-x)</sub>(Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x = 0.05; 0.10; 0.15 и 0.20) осуществлялся методом совместного осаждения гидроксидов с низкотемпературной обработкой. Раствором гидрата аммония (~1 М) осаждали гидроксиды из разбавленных растворов (~0.1 М) азотнокислых солей церия и диспрозия при поддержании pH=10. Полученный гелеобразный осадок замораживали при -25 °С, 24ч. для дезагломерирования и сохранения высокой дисперсности соосажденного продукта. Рентгеноаморфные ксерогели затем подвергались термообработке (600°С, 1ч) для формирования устойчивой кристаллической структуры нанопорошков. Далее производилась консолидация полученных нанопорошков путем одноосного холодного прессования при давлении 150 МПа с последующим спеканием при 1300°С (2 ч).

Выявлено, что полученные порошки-прекурсоры имеют мезопористую структуру с размером пор в интервале 2-6 нм, общий объем пор в интервале 0,028-0,082 см<sup>3</sup>/г, площадь удельной поверхности 23-66 м<sup>2</sup>/г. Полученные керамические материалы обладали высокой плотностью в интервале 6,96-5,95 г/см<sup>3</sup>, низкой пористостью 7-4%.

С помощью рентгенофазового анализа обнаружено, что все исследованные составы представляют собой кубические твердые растворы типа флюорита. На рис. 1 представлены рентгенограммы керамики состава: (CeO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x = 0.05-1; 0.10-2; 0,15-3; 0,20-4), обжиг при 1300 °С, а в таблице 1 – параметры кристаллической решетки керамики всех исследованных составов.

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки керамики всех исследованных составов.

Состав	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å
CeO <sub>2</sub> (95%) – Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	F	5.3875
CeO <sub>2</sub> (90%) – Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)	F	5.3924
CeO <sub>2</sub> (85%) – Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15%)	F	5.3973
CeO <sub>2</sub> (80%) – Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%)	F	5.4037

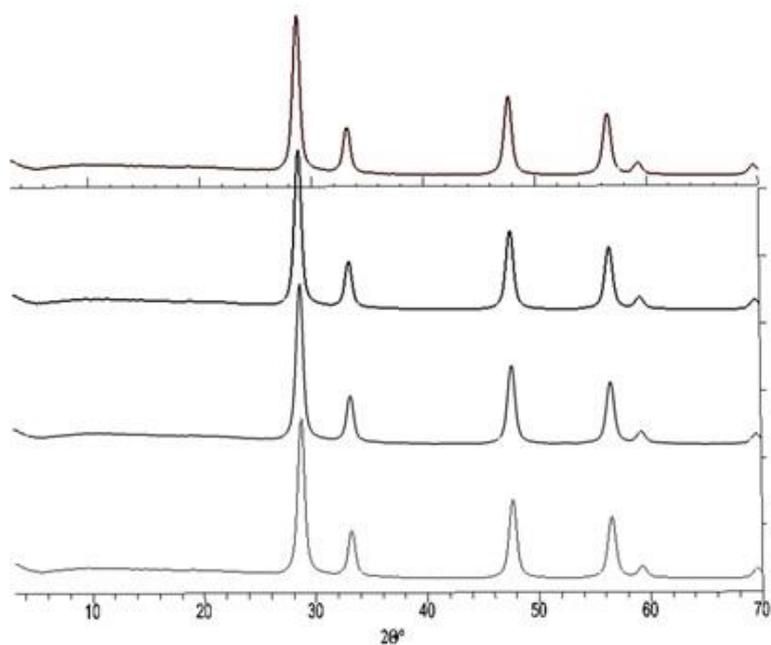


Рисунок 1 – Рентгенограммы керамики состава  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0.05-1; 0.10-2; 0.15-3; 0.20-4$ ), обработанной при  $1300^\circ\text{C}$

Используемые методы синтеза позволили получить требуемые однофазные материалы с кубической структурой типа флюорита, перспективные для применения в качестве оксидных электролитов для среднетемпературных ТОТЭ.

*Работа выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы 0081-2022-0007).*

**Т-Р-х-равновесия и  
конструирование  
НОВЫХ материалов и  
ТЕХНОЛОГИЙ**



**ДЕФЕКТЫ И ТЕРМОДИНАМИКА УПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА**

Гробовой И.С., Сунцов А.Ю., Кожевников В.Л.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

grobovoy.vanya@yandex.ru

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

Для решения обозначенных задач в настоящей работе исследован ряд слоевых оксидов  $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$  ( $x = 0, 0.5$  и  $1$ ). Образцы оксидов были синтезированы глицин-нитратным методом и аттестованы с помощью метода рентгеновской дифракции. Сочетанием методов термогравиметрии и йодометрического титрования было определено абсолютное содержание кислорода в образцах. Кулонометрическое титрование было применено для определения равновесных зависимостей относительной кислородной нестехиометрии  $\delta=f(p(\text{O}_2), T)$ . Для расчета энергетических характеристик формирования кислородных вакансий был применен метод функционала электронной плотности (DFT).

На основе полученных экспериментальных данных была разработана и верифицирована модель равновесия дефектов. Показано, что реакции восстановления ионов марганца и железа имеют близкие энергетико-статистические характеристики. Доминирующий вклад в образование дефектов вносит процесс удаления кислорода из экваториальных позиций в перовскитных слоях. Установлено, что образцы  $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$  имеют чрезвычайно широкий интервал кислородной нестехиометрии. При этом, наибольшей стабильностью и кислородной ёмкостью в исследуемом диапазоне  $p(\text{O}_2)$  обладает фаза промежуточного состава –  $\text{Sr}_4\text{Mn}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_{10-\delta}$ . С использованием полученных экспериментальных данных рассчитаны парциальные мольные функции лабильного кислорода в  $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{10-\delta}$  и оценены тепловые эффекты кислородного обмена.

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

**ЦЕРАТЫ СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ: СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ**Жинкина О.А.<sup>1</sup>, Шугуров С.М.<sup>1,2</sup>, Лопатин С.И.<sup>2</sup>, Панин А.И.<sup>3</sup>, Панина Н.С.<sup>3</sup><sup>1</sup>*Институт химии, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия*<sup>2</sup>*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия*<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт, Санкт-Петербург, Россия*  
ozhinkina@gmail.com

Цераты, обладающие ионной проводимостью, активно используются в условиях повышенных температур: в высокотемпературном электролизе, в твердооксидных топливных элементах, в качестве мембран для газоразделения [1]. Исследование термодинамических свойств материалов необходимо для понимания и прогнозирования процессов, протекающих при высоких температурах.

В настоящей работе твердофазным методом в воздушной атмосфере были синтезированы соединения  $\text{SrCeO}_3$  при  $1450^\circ\text{C}$  и изотермической выдержке в течение 10 часов,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  –  $1000^\circ\text{C}$  10 часов,  $\text{CaO-CeO}_2$  –  $900^\circ\text{C}$ , 7 дней.

Идентификация полученных образцов была проведена при помощи рентгенофазового анализа. Для образцов  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  рентгенограмма соответствовала ромбической фазе перовскита, а для  $\text{CaO-CeO}_2$  наблюдалось образование твердого раствора.

Исследование парообразования и термодинамических свойств синтезированных образцов было выполнено методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии (ВТМС) с использованием индивидуальных оксидов в качестве стандартов.

Для соединения  $\text{SrCeO}_3$  (тв) были определены температурная зависимость активности компонентов в конденсированной фазе в интервале 1600-1860 К и энтальпия реакции (1) при температурах опыта.



Полученные величины энтальпий реакции (1), пересчитанные с помощью справочных данных на температуру 298 К, позволили определить величину стандартной энтальпии образования  $\text{SrCeO}_3(\text{тв})$ , равную  $(-1668 \pm 34)$  кДж/моль.

Для соединения  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$  термодинамических данные не получены ввиду его термической неустойчивости.

Для твердого раствора состава 50 мол. %  $\text{CaO}$  – 50 мол. %  $\text{CeO}_2$  впервые были определены величины активности  $\text{CaO}$  и  $\text{CeO}_2$  в конденсированной фазе.

Таблица 1. Активности компонентов конденсированной фазы в зависимости от температуры.

Состав	$a(\text{AO}), A = \text{Sr}, \text{Ca}$	$a(\text{CeO}_2)$	T, K
$\text{SrCeO}_3$	0.014	-	1600
	1.0	0.73	1970
$\text{CaO-CeO}_2(1:1)$	0.48	0.48	2100

Полученные величины активностей компонентов в конденсированной фазе показали, что при температурах порядка 1600 К  $\text{SrCeO}_3$  (тв) термически устойчив. При температурах порядка 1970 К наблюдается его разложение на  $\text{SrO}$  (тв) и твердый раствор.

В паре над системами  $\text{SrO-CeO}_2$  и  $\text{CaO-CeO}_2$  было установлено наличие молекул  $\text{SrCeO}_3$  и  $\text{CaCeO}_3$  соответственно, для которых определены значения энтальпий реакций (2, 3) в интервалах 2218-2249 К и 2128-2208 К.



С помощью квантовохимических расчетов по методам MP2(Full), PBE0 и M06 было показано, что для этих молекул наиболее энергетически выгодными являются структуры, представленные на рисунке 1.



Рисунок 1 – Структуры молекулы  $\text{CaCeO}_3$  – а)  $C_{3v}$ , б)  $C_s$ . Расчет проводился по методу MP2(Full)

Для этих структур в приближении «жёсткий ротатор-гармонический осциллятор» были рассчитаны термодинамические функции, позволившие определить энтальпии реакций, на основании полученных констант равновесия.

Комбинация полученных величин энтальпий реакций (2) и (3) со значениями стандартных энтальпий образования  $\text{SrO}$  (г),  $\text{CaO}$  (г),  $\text{CeO}_2$  (г) позволила получить величины стандартных энтальпий образования газообразных  $\text{SrCeO}_3$  и  $\text{CaCeO}_3$ , значения которых приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Стандартные энтальпии образования (кДж/моль) цератов стронция и кальция в газовой фазе при 298 К.

Соединение	C <sub>s</sub>			C <sub>3v</sub>		
	MP2(Full)	PBE0	M06	MP2(Full)	PBE0	M06
SrCeO <sub>3</sub> (г)	-871±26	-866±26	-854±26	-924±26	-922±26	-913±26
CaCeO <sub>3</sub> (г)	-876±27	-871±27	-864±27	-930±27	-925±27	-921±27

1. Iwahara H. High temperature proton conductors based on perovskite-type oxides // Proton Conductors: Solids, Membranes and Gels—Materials and Devices. Cambridge University Press. 1992. P. 122-137.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Научного парка СПбГУ за проведение рентгенофазового анализа и помощь в интерпретации полученных дифракционных данных и криогенному отделу Научного парка СПбГУ за бесперебойную подачу жидкого азота.*



# **Авторский указатель**



**Z**  
Zhuang J. ....104

**A**  
Абарбанель Н.В. ....158, 179  
Абашев Р.М. ....28  
Абиев Р.Ш. ....89, 90  
Авдеева Ю.А. ....27  
Авдонцева М.С. ....19  
Аверичев О.А. ....27  
Аверичева И.Р. ....27  
Агапова А.В. ....213  
Азаров В.А. ....145  
Аккуратов А.В. ....62  
Акопян А.В. ....57  
Акула И.П. ....166  
Акулов Д.А. ....28  
Албади Я. ....29  
Алексеев А.А. ....30  
Аликина Ю.А. ....30, 58, 98, 103  
Алиханян А.С. ....51  
Аллахвердиева У.С. ....146  
Альмяшев В.И. ....233  
Ананьина А.А. ....31  
Анкудинов А.Б. ....137  
Антипов М.С. ....132  
Антонова О.С. ....57  
Антропова Т.В. ....87  
Анфимова И.Н. ....201, 202, 204  
Арлашкин И.Е. ....32  
Арсентьев М.Ю. ....121  
Арчелков В.Б. ....115, 207  
Астраханцева В.А. ....34  
Атласкин А.А. ....159  
Атласкина М.Е. ....159  
Атрощенко Г.Н. ....209  
Ахралович Е.О. ....34  
Ашмарин А.А. ....63

**Б**  
Бабин Д.В. ....36  
Бабина К.А. ....41  
Бабкина А.Н. ....195  
Бажал В.В. ....124, 152  
Бажин П.М. ....132  
Бажина А.Д. ....132  
Балабанов С.В. ....71, 84, 121, 189  
Балабанова Е.А. ....112, 195  
Балицкий А.И. ....124, 152  
Барабанов Н.М. ....36

Баранов О.В. ....63  
Баринов С.М. ....57, 63  
Бельтюков Я.М. ....36, 116  
Беляев Г.Е. ....232  
Беляева К.А. ....38  
Берегулин Е.В. ....157  
Березовская Т.Н. ....81  
Беспрозванных Н.В. ....61  
Биндюг Д.В. ....39  
Бирюков Я.П. ....54  
Блохина П.М. ....49  
Бобрева Л.А. ....40  
Бобров А.В. ....49, 52, 184  
Бобрышева Н.П. ....67, 71, 74, 96, 97, 111, 118  
Бойко А.А. ....140  
Болотов В.А. ....68  
Большаков В.О. ....169  
Борисенко Т.А. ....40, 45  
Борисов А.С. ....217, 222  
Борисовская Е.П. ....49  
Брагина А.А. ....41  
Бразовская Е.Ю. ....78  
Бубнова Р.С. ....53, 54, 137, 219  
Бузовкин С.С. ....43  
Булыга Д.В. ....114  
Буравлев А.Д. ....34, 81  
Бураков Б.Е. ....133  
Бурцев А.А. ....153  
Буслаев Г.С. ....19  
Бухтияров В.И. ....31  
Быстревский И.Д. ....44

**В**  
Валеев Д.В. ....57  
Васильев В.Р. ....59  
Ведерников А.И. ....185  
Величко А.М. ....232  
Вельмузов А.П. ....196, 207  
Верещагин О.С. ....73  
Веселовская Ж.В. ....135  
Ветчинников М.П. ....198, 209  
Вишневская Т.А. ....56  
Вознесенский М.А. ....71, 74, 96, 97, 118  
Возняковский А.А. ....80  
Возняковский А.П. ....80  
Войтович В.В. ....235  
Волкова А.В. ....87  
Волобуева А.С. ....56  
Волынкин В.М. ....114  
Воробьев А.М. ....40, 45  
Ворожцов В.А. ....47  
Воронов А.С. ....47

Воротынцев А.В. .... 158, 179  
 Воротынцев И.В. .... 159  
 Вошиков В.И. .... 168, 173

**Г**

Габдрахманов Р.Р. .... 48  
 Гаврилова А.Н. .... 49  
 Галль Н.Р. .... 171  
 Гатина Э.Н. .... 44, 214  
 Герасимов С.А. .... 111  
 Глебова И.Б. .... 168  
 Голубева И.Е. .... 49  
 Голубева Н.К. .... 146, 154  
 Гольдберг М.А. .... 57  
 Горелова Л.А. .... 73  
 Гофман И.В. .... 121  
 Гребенев В.В. .... 153  
 Грибченкова Н.А. .... 51  
 Гришаев В.Ю. .... 186  
 Гробовой И.С. .... 241  
 Грубова И.Ю. .... 69, 128  
 Грязнов Д.Д. .... 52  
 Губанова А.Н. .... 229  
 Гукетлов А.М. .... 43  
 Гусаров В.В. .... 216

**Д**

Дабижа О.Н. .... 119  
 Давыдов Н.А. .... 229  
 Даль Бо Ф. .... 73  
 Данилович Д.П. .... 201, 202  
 Деева Ю.А. .... 124, 152  
 Дементьева Е.В. .... 133  
 Демина С.В. .... 53, 54  
 Дикая Л.Ф. .... 201, 202  
 Дмитрачков А.М. .... 31  
 Дмитриев А.И. .... 54  
 Дмитриев Д.С. .... 230  
 Дмитриева М.С. .... 54  
 Долгин А.С. .... 56  
 Доля Д.А. .... 180  
 Донская Н.О. .... 57  
 Дорогунцева В.А. .... 58  
 Дубашинская Н.В. .... 180  
 Дыбин Н.А. .... 198  
 Дьяченко С.В. .... 71, 189

**Е**

Евдокимова Е.Н. .... 146, 156  
 Евстропьев С.К. .... 107, 114  
 Егоров А.А. .... 63  
 Егоров Е.Н. .... 59  
 Елисеев Н.Н. .... 153

Елистратова М.А. .... 157  
 Еловииков Д.П. .... 215  
 Еремин А.В. .... 191  
 Ермаков А.Н. .... 27  
 Ермакова Л.Э. .... 87  
 Ермина А.А. .... 169  
 Ерпалов М.В. .... 84, 205  
 Ершов Д.С. .... 61  
 Есева Е.А. .... 57  
 Ефимова Л.Н. .... 173

**Ж**

Жарова Ю.А. .... 169  
 Желтова В.В. .... 96  
 Живчикова А.Н. .... 62  
 Жидоморова К.А. .... 191  
 Жинкина О.А. .... 241  
 Житова Е.С. .... 223

**З**

Заморянская М.В. .... 133  
 Замятин О.А. .... 75, 100, 200  
 Зарубин Д.М. .... 158, 159, 179  
 Захарова И.Б. .... 157  
 Зверева И.А. .... 48, 91, 229, 235  
 Зеленский В.А. .... 137  
 Зефирова П.М. .... 190  
 Зобкова Ю.О. .... 63  
 Золикова А.А. .... 209  
 Золотарев А.А. .... 19, 223  
 Золотухина Е.В. .... 183  
 Зорин И.А. .... 181  
 Зубков В.Г. .... 95, 130  
 Зубков В.И. .... 220  
 Зубкова Е.Ю. .... 88  
 Зырянова К.С. .... 195

**И**

Иванов А.Ю. .... 64  
 Иванова А.Г. .... 168  
 Иванова М.К. .... 66  
 Ивкин Д.Ю. .... 191  
 Игнатъев А.И. .... 195  
 Ильина Е.А. .... 162  
 Ионин В.В. .... 153  
 Исаева Е.И. .... 117  
 Исакова Е.Н. .... 67  
 Искужина Л.И., .... 147  
 Ишмухаметов И.Р. .... 148

**К**

Кадетова А.В. .... 123  
 Казаков И.В. .... 181

Калинина Е.Г.....	162	Кулагина А.В.....	82
Калинина М.В. ....	119, 237	Кургузкина М.Е. ....	216, 233
Калинкин М.О.....	28	Куриленко Л.Н. ....	78, 204
Касапиди Г.А.....	220	Куропятник А.М. ....	71, 84
Качалова Е.А. ....	158	Кучугуров А.В.....	84, 205
Квон Р.И. ....	31		
Келлерман Д.Г.....	28	<b>Л</b>	
Кибилюк А.Е. ....	68	Ламкин И.А. ....	181
Киселев А.В.....	153	Ларионов П.С.....	198
Клинков В.А. ....	115, 207	Ларичев М.Н.....	232
Клюшев Ф.К. ....	201	Лацинская З.Н. ....	135
Князян Н.Б. ....	114	Левашова И.О.....	219
Ковальчук Н.А. ....	77	Левицкий В.С. ....	169
Ковтунова Л.М.....	31	Лексаков Д.А.....	200
Кожевников В.Л.....	241	Леонидова А.А. ....	86
Козадаева М. ....	69	Леонов А.В. ....	57
Колоколов Д.С. ....	118	Липатьев А.С.....	126
Колоколова Н.Д. ....	71	Липатьева Т.О. ....	126
Кольванов А.Ю. ....	71	Липина О.А. ....	95, 130
Комлев В.С. ....	57, 63	Лихачев А.И. ....	133
Компанец А.Г.....	160	Лобова Н.А. ....	185
Конаков А.О.....	183	Логутенко О.А.....	40, 45
Кондратенко Ю.А. ....	156	Локтюшкин Н.Р.....	237
Коновалов А.А. ....	57	Лопатин С.И. ....	47, 112, 195, 241
Конон М.Ю.....	201, 202	Лопатина Е.С.....	87
Константинов А.С.....	132	Лотин А.А.....	153
Конюх Д.А. ....	36, 116	Лужкова И.В.....	27
Копылова Ю.О. ....	73	Лушанкин Я.П.....	204
Коржикова-Влах Е.Г.....	121	Лысенков А.С.....	63
Костюкович Г.А.....	80	Лялин Е.Д. ....	162
Косырев Д.А.....	74		
Коченкова Ю.А. ....	74	<b>М</b>	
Кочина Т.А. ....	19, 154, 156	Макова А.С.....	88
Кочнев Н.Д. ....	97	Макушева И.В. ....	89
Красиков В.Д.....	191	Малаховская А.Ю. ....	90
Красильникова Л.Н.....	173	Мальцева Н.В.....	56
Краснов М.В.....	75, 100, 200	Мануковская Д.В. ....	123
Кремлева А.В. ....	64	Манукян Г.Г. ....	114
Кржижановская М.Г.....	19, 53, 73, 219, 223	Марван Фархан Саиф хассан Аль-Камали ..	150
Кривовичев С.В. ....	19	Маркарян А.А.....	67
Кручинина И.Ю. ....	237	Марков А.Н. ....	179
Крючков С.С. ....	159	Марков В.А. <sup>1,2</sup> .....	198
Кубрин С.П.....	104	Марфин Ю.С. ....	49, 52, 184
Кудина П.И.....	181	Масленникова Т.П. ....	44, 214, 216
Кудряшова Ю.С. ....	77	Маслова М.В. ....	99
Кузнецов А.С. ....	32	Матвеева Д.Р. ....	91
Кузнецов И.Е.....	62	Мачульскайте Т.В. ....	163, 172
Кузнецова А.А. ....	78	Машляковский Л.Н.....	160
Кузнецова Е.В. ....	80	Медведева А.А. ....	185
Кузнецова О.И. ....	71	Медзатый Н.А. ....	93
Кузьменко Н.К. ....	195	Меленцова А.А. ....	95
Кузьмин В.А.....	34, 81	Мешина К.И. ....	96, 97
Кузьмин М.В. ....	164, 170	Минич Я.А.....	48
Кукушкин С.А.....	34		



Сморodin К.А. ....	159
Сморчков К.Г. ....	51
Совенко П.С. ....	117
Соколов А. ....	204
Соколов Г.С. ....	168
Солобоева Т.П. ....	119
Соломаха О.А. ....	121
Соломникова А.В. ....	220
Сорокина С.В. ....	164
Спиридонова А.С. ....	163, 172
Спиридонова З.А. ....	191
Сресели О.М. ....	157
Старосек Д. ....	86
Степанова М.А. ....	121
Столин А.М. ....	27
Столярова В.Л. ....	47, 93, 110, 114
Сударь Н.Т. ....	187
Сунцов А.Ю. ....	241
Сурменев Р.А. ....	69
Сурменева М.А. ....	69, 128
Суханов М.В. ....	196
Сысоев Е.И. ....	71, 121
Сычев М.М. ....	20, 56, 121, 189
Сюрдо А.И. ....	28

**Т**

Табаров А.Т. ....	169
Тагильцева Н.О. ....	201
Тагирова Я.Г. ....	66
Тарасов С.А. ....	181
Тарутина Л.Р. ....	152
Телицын Н.С. ....	220
Теневич М.И. ....	230
Теплякова М.М. ....	62
Теплякова Н.А. ....	40
Тер-Оганесян Н.В. ....	104
Тертышная Ю.В. ....	105
Тимофеева М.Н. ....	68
Тимошенко М.В. ....	189
Тимчук А.В. ....	233
Титков А.И. ....	40, 45
Титов Р.А. ....	123
Ткаченко Д.С. ....	96, 97
Тумаркин А.В. ....	129
Тюрина Е.А. ....	196, 207
Тюрнина З.Г. ....	36, 112, 129, 195
Тюрнина Н.Г. ....	36, 112, 129, 195
Тютюнник А.П. ....	95, 130

**У**

Уголков В.Л. ....	168
Упорова А.М. ....	124, 152
Устинова А.И. ....	235

**Ф**

Фарафонов Н.В. ....	237
Фарзиев Т.В. ....	198
Федорова А.В. ....	47, 93, 110, 134, 139
Федотов С.С. ....	126
Фещенко С.А. ....	126
Филатов С.К. ....	53, 54, 219
Фирсова В.А. ....	214, 222
Фомин А.С. ....	57

**Х**

Хамидулин Я.А. ....	173
Хатерт Ф. ....	73
Хомко Е.В. ....	160
Хорошавина Ю.В. ....	168
Хоршев Н.А. ....	181
Храмова А.Д. ....	82
Храпов Д.А. ....	128
Хуснутдинов Р.М. ....	141

**Ц**

Цивковский Н.С. ....	159
Циммерман А.И. ....	236
Цукер Э.В. ....	117
Цыганкова Д.И. ....	129
Цыганова Т.А. ....	204

**Ч**

Чаркин Д.О. ....	186, 222
Чванова А.В. ....	130
Чекан Н.М. ....	166
Чекуряев А.Г. ....	20
Черемисина О.А. ....	56
Чеснокова А.В. ....	88
Чижиков А.П. ....	132
Чубраева Л.И. ....	21
Чупахина Т.И. ....	124, 152
Чуфаров А.Ю. ....	95, 130

**Ш**

Шаблинский А.П. ....	53, 54, 137, 224
Шадрин Г.В. ....	222
Шакирова А.А. ....	133
Шаненков И.И. ....	236
Шарафиева С.Е. ....	134, 139
Шарофидинов Ш.Ш. ....	64
Шахгильдян Г.Ю. ....	198, 209
Шевелева Р.М. ....	223
Шевченко А.В. ....	189
Шелеманов А.А. ....	107
Шеремет В.Г. ....	195
Шешковас А.Ж. ....	135

---

**АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ**

---

Шилов А.Л.....47  
Шилова О.А.....23, 168, 173  
Шорец О.Ю. ....137, 224  
Шуваева Е.Б. ....233  
Шугуров С.М. ....112, 195, 241  
Шустов В.С. ....137  
Шушкова А.С.....49

**Щ**

Щерба Т.О. ....134, 139

**Э**

Эльшербини С.М.Э..... 140

**Ю**

Юнусов М.Б..... 141  
Юрпалова Д.В. .... 34

**Я**

Яговкина М.А..... 133  
Япрынцев А.Д. .... 74

Сборник тезисов докладов  
XXI Молодежной научной конференции  
«Функциональные материалы: Синтез, Свойства, Применение»,  
посвященная 75-летию юбилею Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
(с международным участием)

Оригинал-макет подготовлен  
Институтом химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2  
Компьютерная верстка: Федоренко Н.Ю., Коваленко А.С.

Подписано в печать      г.  
Формат      . Бумага      . Печать цифровая.  
Усл. печ. л.      . Тираж      экз.  
Заказ №      .

Отпечатано с готового оригинал-макета заказчика  
в ООО «Издательство “Лема”»  
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28  
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74  
e-mail: [izd\\_lemma@mail.ru](mailto:izd_lemma@mail.ru)  
<http://www.lemaprint.ru>

