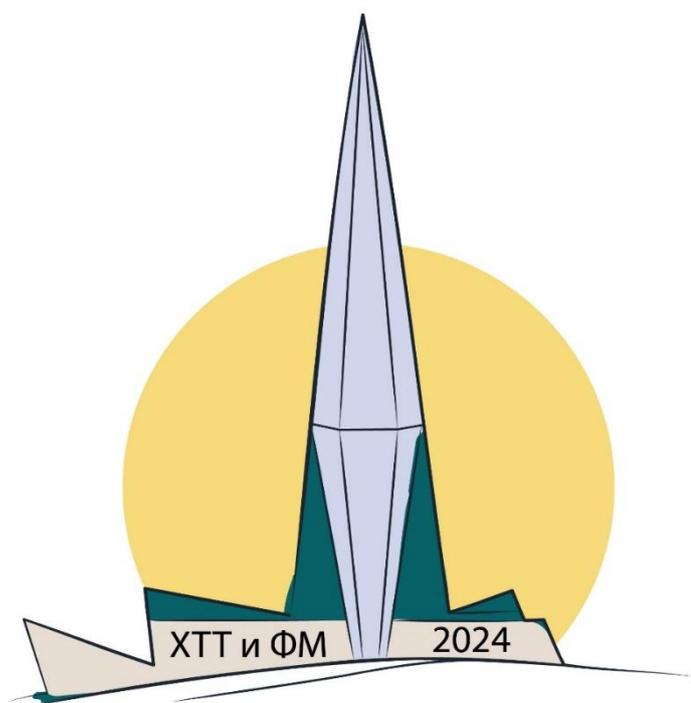


Российская академия наук  
Санкт-Петербургское отделение РАН  
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева  
филиал НИЦ «КИ» — ПИЯФ – ИХС  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН  
ИХТТ УрО РАН  
ИХТТМ СО РАН

ХIII Всероссийская конференция с международным участием  
**«Химия твёрдого тела  
и функциональные материалы 2024»**



**ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

16-20 сентября, 2024  
Санкт-Петербург

УДК544.2:544.3:546.05

Сборник тезисов XIII Всероссийской конференции с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы - 2024". 16-20 сентября 2024 года. – СПб.: Типография «НОВБИТХИМ», 2024. –545 с.: ил.

**ISBN**

## **Организационный комитет**

### **Председатель Оргкомитета конференции**

Гусаров В.В., филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС, ФТИ им. А.Ф. Иоффе

### **Заместитель председателя**

Альмяшева О.В., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС

### **Ученый секретарь Оргкомитета**

Шорец О.Ю., филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС

### **Члены Организационного комитета**

**Алымов М.И., ИСМАН**

**Антипов Е.В., МГУ**

**Бамбуров В.Г., ИХТТ УрО РАН**

**Баринов С.М., ИМЕТ РАН**

**Бубнова Р.С., филиал НИЦ «КИ»-  
ПИЯФ-ИХС**

**Бузник В.М., ИОНХ РАН**

**Вахрушев С.Б., ФТИ им. А.Ф. Иоффе**

**Винник Д.А., МФТИ, ЮУрГУ**

**Вошкин А.А., ИОНХ РАН**

**Гавричев К.С., ИОНХ РАН**

**Гнеденков С.В., ИХ ДВО РАН**

**Гудилин Е.А., МГУ**

**Денисова Т.А., ИХТТ УрО РАН**

**Ерёмин Н.Н., МГУ**

**Зверева И.А., СПбГУ**

**Иванец А.И., ИОНХ НАН Беларуси**

**Иванов В.К., ИОНХ РАН**

**Казин П.Е., МГУ**

**Кауль А.Р., МГУ, ООО «Суперокс»**

**Кирик С.Д., СФУ, ИХХТ СО РАН**

**Кожевников В.Л., ИХТТ УрО РАН**

**Козлова Е.А., ИК СО РАН**

**Комлев В.С., ИМЕТ РАН**

**Красилин А.А., ФТИ им. А.Ф. Иоффе**

**Кривовичев С.В., ФИЦ КНЦ РАН**

**Кузнецов А.Б., ИГГД РАН**

**Кузнецов М.В., ИХТТ УрО РАН**

**Лукашин А.В., МГУ**

**Ляхов Н.З., ИХТТМ СО РАН, НГУ**

**Медведев Д.А., УрФУ**

**Мурин И.В., СПбГУ**

**Немудрый А.П., ИХТТМ СО РАН**

**Николаев А.И., ИХТРЭМС КНЦ РАН**

**Поляков Е.В., ИХТТ УрО РАН**

**Ремпель А.А., ИМЕТ УрО РАН**

**Рогачев А.А., ИХНМ НАН Беларуси**

**Столярова В.Л., СПбГУ, филиал НИЦ «КИ»-  
ПИЯФ-ИХС**

**Тананаев И.Г., ИХТРЭМС КНЦ РАН, ФГУП  
«ПО «Маяк»**

**Толстой В.П., СПбГУ**

**Фёдоров П.П., ИОФ РАН**

**Шевельков А.В., МГУ**

**Черепанов В.А., УрФУ**

**Ярославцев А.Б., ИОНХ РАН**

## **Программный комитет**

### **Председатель**

Альмяшева О.В., СПбГЭТУ «ЛЭТИ», филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС

### **Заместитель председателя**

Красилин А.А., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

### **Ученый секретарь**

Еникеева М.О., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

### **Члены Программного комитета**

*Алексеев П.А., ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

*Анкудинов А.В., ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

*Бирюков Я.П., филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС*

*Бугров А.Н., филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИВС*

*Гареев К.Г., СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*

*Голубева О.Ю., филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС*

*Гулина Л.Б., СПбГУ*

*Кузнецов С.В., ИОФ РАН*

*Левин А.А., ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

*Мартинсон К.Д., ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

*Налимова С.С., СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*

*Попков В.И., ФТИ им. А.Ф. Иоффе*

*Проскурина О.В., СПбГТИ(ТУ)*

*Тугова Е.А., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС*

*Шаблинский А.П., филиал НИЦ «КИ»-ПИЯФ-ИХС*

*Шванская Л.В., МГУ*

## **Локальный комитет**

### **Координатор**

Еникеева М.О., ФТИ им. А.Ф. Иоффе

**Состав локального комитета:** Аверкиев Д.Д., Бирюков Я.П., Быстревский И.Д., Гатина Э.Н., Демина С.В., Еловииков Д.П., Ершов Д.С., Жидоморова К.А., Коловертнов Д.В., Копылова Ю.О., Кудряшова Ю.С., Кургузкина М.Е., Ломакин М.С., Осминина А.А., Пугачев К.Э., Сизов Г.С., Усачева У.О., Храпова Е.К., Черемхин Е.М.

Генеральный спонсор конференции:

НАСТОЛЬНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

**АДВИН**



## POWDIX 600

Рентгеновский дифрактометр



### КЛЮЧЕВЫЕ ОСОБЕННОСТИ

- Вертикальный гониометр геометрии Theta-Theta
- Высокая точность и надежность
- Экспресс-измерения
- Автоматический качественный и количественный анализ
- Широкий ассортимент аксессуаров
- Внесен в Госреестр СИ РФ

0792-AA28082024

- поставка аналитического оборудования
- разработка ПО
- реализация кастомизированных решений
- монтаж/инсталляция
- обучение пользователей
- сервисное обслуживание

## CMS8400 NEO

Спектрометр электронного парамагнитного резонанса

### ВМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

ободные радикалы  
тиоксиданты  
этохимия радикалов  
мплексы переходных металлов  
номатериалы  
иновые ловушки и пр.

### ПЛЕКСНЫЕ РЕШЕНИЯ

- мпературные исследования в диапазоне  
0°C - +550°C
- Кинетика химических реакций - проточная система для жидких образцов
  - Электрохимия
  - Фотоиндуцированные реакции
  - Анизотропные свойства кристаллов



ООО «АДАНИ РУС»  
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Набережная  
Обводного канала 118А, литер Х, помещение 7-Н, офис 7

+7 (812) 389-23-88

Серебряный спонсор конференции:

Акционерное общество

## БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ



**АО «БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ»** – крупнейший производитель высококачественных алюмосиликатных огнеупоров. Сегодня в ассортименте предприятия – несколько десятков наименований и более четырёх тысяч типоразмеров изделий для различных отраслей промышленности. Спрос на них постоянно растёт. Ежегодно комбинат выпускает более 200 тысяч тонн огнеупоров.

Крупнейшие потребители – это ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ОК «РУСАЛ», АО «ЕВРАЗ НТМК», АО «ЕВРАЗ ЗСМК», АО «ОЭМК», ГМК «Норильский никель», группа компаний ТМК, предприятия, входящие в группу компаний «ЦЕМРОС», ПАО «Мечел», ПАО «ММК» и многие другие.

Признание боровичских огнеупоров на рынке – закономерный результат политики предприятия, ориентированной на чёткое выполнение своих обязательств, крупномасштабной модернизации и постоянного технического перевооружения, добросовестного труда многотысячного коллектива. Высокий уровень квалификации сотрудников и возможность подготовки и переподготовки персонала на базе собственного лицензированного центра по подготовке кадров, наличие центра совершенствования технологий и производства, испытательной лаборатории и современной сырьевой базы позволяют непрерывно разрабатывать и внедрять новые перспективные виды огнеупорной продукции, качество которой признано всеми ведущими отраслями: металлургической, цементной, стекольной, атомной, строительной и многими другими.



В этом году Боровичский комбинат огнеупоров отмечает **167 лет** со дня основания и продолжает набирать обороты: растут производственные мощности, в цехах устанавливается передовое оборудование, инженерные подразделения прорабатывают

новые конструкторские решения, внедряются программы выпуска инновационных видов продукции.

Являясь крупным промышленным предприятием, АО «БКО» играет важную роль в развитии города и региона. Повышая эффективность своей деятельности, Боровичский комбинат огнеупоров также традиционно поддерживает перспективные и полезные начинания во всех сферах общественной жизни, успешно реализуя активную социальную политику.



Спонсоры и партнёры XIII Всероссийской конференции с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы – 2024":



**ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР**

АДВИН (АДАНИ РУС)



**СЕРЕБРЯННЫЙ СПОНСОР**

Акционерное общество  
«Боровичский комбинат  
огнеупоров»



ЭМТИОН



Компания «АВРОПА»



ГК «Лабконцепт»



АО «Новбытхим»



АО «ИЦ «Буревестник»



# **Пленарные доклады**



## Новые электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов

Антипов Е.В.<sup>1,2</sup>

1 - Химический факультет, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

e-mail: [evgeny.antipov@gmail.com](mailto:evgeny.antipov@gmail.com)

Бурный прогресс в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) для крупных электрохимических источников энергии (стационарных накопителей для энергетики, в электромобилях) диктует необходимость интенсификации исследований в области натрий-ионных аккумуляторов (НИА), которые наряду с очевидным недостатком (меньшей величиной удельной энергии) в сравнении с ЛИА обладают целым рядом важных преимуществ, включая более низкую стоимость, большую удельную мощность, возможность использования алюминиевых токосъемников на обоих электродах и др. Удельные энергетические характеристики НИА, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. В настоящее время основное внимание уделяется двум типам катодных материалов: сложным оксидам и полианионным соединениям. Последние демонстрируют более широкое структурное разнообразие, что открывает большие возможности для дизайна новых материалов, которые демонстрируют лучшую циклическую и термическую стабильность в сравнении с оксидными материалами. Структуры типа NASICON и  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР), которые могут быть получены с различными переходными металлами с варьированием их электродных потенциалов, демонстрируют быстрый трехмерный транспорт ионов  $\text{Na}^+$ , что является необходимым требованием к электродным материалам. Несколько представителей этих семейств электродных материалов ( $\text{NaNbV(PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{MnV(PO}_4)_3$  и  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ ) и новая модификация пирофосфата ( $\text{NaVP}_2\text{O}_7$ ) будут обсуждены в докладе с особым акцентом на взаимосвязи «структура-электрохимические свойства».

*Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ № АААА-А21-121011590088-4.*

# Наноматериалы для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния: дизайн, свойства, перспективы практического использования

Гудилин Е.А., Семенова А.А., Браже Н.А., Веселова И.А.

МГУ имени М.В.Ломоносова

e-mail: goodilin@yandex.ru

Создание новых материалов и современных комплексных и высокочувствительных методов анализа в интересах биологии, медицины, здравоохранения, фармацевтики, пищевой промышленности, нефтедобычи и нефтепереработки, криминалистики, экологии является важной тенденцией развития химии твердого тела и химического материаловедения. Одним из уникальных методов анализа, напрямую связанных с разработкой новых наноструктурированных материалов, является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), в которой за счет комбинации инструментального метода (спектроскопии КР) и использования плазмонных наноматериалов удается рекордным образом повысить сечение рассеяния сигнала КР, который обычно достаточно мал. В данном методе на практике достигается усиление сигнала комбинационного рассеяния до 6 – 9 порядков величины, для чего необходим направленный дизайн подобных наноматериалов, который реализуют обычно на основе металлического золота и серебра, обеспечивающих воспроизводимую и эффективную реализацию метода ГКР для широкого круга практически значимых аналитов. Отдельной важной особенностью метода, кроме высокой чувствительности, возможности определять аналиты в водных и иных растворах в наномолярных, в ряде случаев фемтомолярных концентрациях, способности оценивать текущую конформацию аналита по спектральным данным, является также возможность «бесконтактной» записи спектра с отдельных молекул и молекулярных агрегатов и комплексов, если определяемый аналит находится на расстоянии до 10 – 15 нм от поверхности наноструктурированного материала. Указанные особенности позволяют, неразрушающим образом, интактно, анализировать сверхмалые концентрации метаболитов и интермедиатов в сложных биологических объектах и матрицах, что недостижимо для подавляющего большинства даже более сложных методов анализа.

В докладе рассмотрены современное состояние, области применения, вклады ведущих коллективов и перспективы развития метода ГКР во взаимосвязи с разработкой новых приемов синтеза, подходов по дизайну наноструктурированных материалов, гетероструктур, коллоидосом, обладающих требуемыми оптическими, физико – химическими и плазмонными характеристиками. Отдельное место в докладе уделено созданию полифункциональных наноматериалов для тераностики как важного направления химии и наук о материалах.

## Литература

1. Brazhe N.A., Nikelshparg E.I., Baizhumanov A.A., Grivennikova V.G., Semenova A.A., Novikov S.M., Volkov V.S., Arsenin A.V., Yakubovsky D.I., Evlyukhin A.B., Bochkova Z.V., Goodilin E.A., Maksimov G.V., Sosnovtseva O., Rubin A.B. *Free Radical Biology and Medicine*, 2023, 196, 133-144.
2. Semenova A.A., Veselova I.A., Brazhe N.A., Shevelkov A.V., Goodilin E.A. *Pure and Applied Chemistry*, 2020, 92 (7), 1007-1028.
3. Semenova A.A., Goodilin E.A., Brazhe N.A., Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Lebedev V.A., Goldt A.E., Sosnovtseva O.V., Savilov S.V., Egorov A.V., Brazhe A.R., Parshina E.Y., Luneva O.G., Maksimov G.V., Tretyakov Y.D., *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22 (47), 24530-24544.

Работа выполнена при поддержке Передовой Инженерной Школы МГУ.

# Влияние эффектов порядка-беспорядка на особенности кристаллических структур и функциональных свойств твердых растворов замещения неорганических кристаллов

Еремин Н.Н.<sup>1,2</sup>

1 - МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет

2 - ИГЕМ РАН

e-mail: neremin@mail.ru

Качественный скачок повышения быстродействия вычислительной аппаратуры XXI-ого века позволил с успехом перейти от предсказания кристаллических структур и свойств соединений с фиксированной стехиометрией к твердым растворам замещения в широком диапазоне составов. Поэтому можно сказать, что математический аппарат теоретической кристаллохимии уже позволяет и для смешанных кристаллов заменять физический эксперимент математическим, причем как методами «*ab-initio*», так и полуэмпирическими методами межатомных потенциалов (либо используя разумную комбинацию этих двух подходов). Вместе с тем реалистичного предсказания структуры и функциональных свойств тестируемого твердого раствора удастся достигнуть лишь при корректном учете степени порядка-беспорядка в системе, поскольку она оказывает огромное влияние на метрические, механические, оптические и термодинамические характеристики исследуемого материала. Поэтому, чем ближе теоретическая модель воспроизводит реальное распределение атомов различного сорта по изоморфной подрешетке, тем вероятнее добиться ее хорошей предсказательной результативности.

В настоящем докладе проводится анализ различных способов оценки степени порядка в твердых растворах, включая авторскую методику определения этой величины [1-2], которая позволяет в рамках суперячейки разумных конечных размеров (содержащей первые сотни и тысячи атомов) максимально приблизиться к имитации статистически неупорядоченного распределения в бесконечно протяженном кристалле макроскопических размеров.

В качестве примеров, демонстрирующих необходимость учета эффектов порядка-беспорядка, приводятся следующие результаты: 1) предсказание термодинамических функций смешения, фазовой стабильности и отклонения от правила Вегарда в твердых растворах гибридных перовскитов  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$ ; 2) оценка влияния эффектов упорядочения на метрические параметры элементарных ячеек в системе скиагит - Фермейджит; 3) создание термодинамической базы данных твердых растворов редкоземельных фосфатов, допированных радиоактивными актиноидами; 4) интерпретация экспериментальной информации в случае многокомпонентных спектров (на примере однородного Fe-Ni сплава – метеорита камасита).

## Литература

1. Eremin N.N., Deyanov R.Z., Urusov V.S. *Glass Physics and Chemistry*, 2008, 34(1), 9.
2. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов //М.:ГЕОС, 2010. 428 стр.

Часть расчетов выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами Московского университета.

## Химия твердого тела и тонкопленочные оксидные материалы

Кауль А.Р.<sup>1</sup>, Маркелова М.Н.<sup>1</sup>, Грабой И.Э.<sup>1</sup>, Амеличев В.А.<sup>2</sup>, Васильев А.Л.<sup>3</sup>

1 - Московский государственный университет имени Ломоносова (МГУ)

2 - ООО СуперОкс, Москва, Россия

3 - Институт кристаллографии им.Шубникова, Москва, Россия

e-mail: arkaul@mail.ru

Современная наука и техника широко используют оксидные материалы с различными функциональными свойствами в виде тонких пленок. Последние представляют собой особый класс материалов, в которых взаимосвязи состав-структура-свойства осложняются тем, что рост пленок происходит в силовом поле подложки. Наблюдающиеся при этом явления гетероэпитаксии, образования вариантных структур, упругой деформации кристаллизующихся пленок, зависимость этих явлений от способов и условий получения пленок чрезвычайно разнообразят наблюдаемые эффекты и открывают новые возможности воздействия на свойства функциональных материалов.

Лаборатория химии координационных соединений МГУ им. Ломоносова успешно развивает метод химического осаждения оксидных пленок из паровой фазы металло-органических соединений (МОСVD). Среди созданных и исследованных тонкопленочных материалов на основе сложных оксидов – сверхпроводящие купраты, никелаты, кобальтиты и рутенаты с металлической проводимостью, сегнетоэлектрики, манганиты с колоссальным магнитосопротивлением, мультиферроики, а также различные тонкопленочные гетероструктуры, сочетающие слои перечисленных материалов. Результаты исследований лаборатории в области тонких пленок ВТСП легли в основу организации производства нового класса сверхпроводящих материалов в инновационной компании СуперОкс, ставшей одним из мировых лидеров производства и применения ВТСП-материалов.

Изучается взаимосвязь реальной структуры тонких пленок с их функциональными свойствами. Большое место занимают исследования и применение эффекта стабилизации фаз в форме эпитаксиальных пленок. Благодаря этому подходу были расширены морфотропные ряды соединений типа перовскита, граната, гексагонального типа, получены неизвестные до того времени фазы, в частности ортоферриты РЗЭ гексагональной структуры. В рамках этой концепции экспериментально доказано расширение по сравнению с автономным существованием концентрационных областей устойчивого существования тонкопленочных твердых растворов, например  $ZnO(Ga_2O_3)$ ,  $ZnO(CoO)$ ,  $Ln_{1-x}Ca_xCoO_3$ , а также расширение  $pO_2$ -Т полей равновесного существования сложных оксидов 3d-металлов ( $LnNiO_3$ ,  $LuFe_2O_4$ ). Последние работы сосредоточены на МОСVD тонких пленок феррогранатов РЗЭ и исследовании взаимосвязи их свойств с реальной структурой. Эти исследования приобрели особую актуальность в связи с потребностями спинтроники в тонкопленочных ферромагнетиках и нано-толщинных гетероструктурах ферромагнетик /антиферромагнетик. Выявлено влияние упругих эпитаксиальных напряжений на важнейшую характеристику – ширину линии ФМР. Проанализированы явления химического взаимодействия на границе пленок с подложкой GGG. Экспериментально доказан факт заселения ионами РЗЭ не только додекаэдрических, но также и октаэдрических позиций (нормально занимаемых только ионами железа) структуры граната, что приводит к получению пленок РЗЭ-избыточных составов  $Ln_{3+x}Fe_{5-x}O_{12}$ , не характерных автономным составам в тех же материальных системах. На примере  $Lu_{3+x}Fe_{5-x}O_{12}$  впервые показано, что это перераспределение ионов РЗЭ носит нано-гетерогенный характер, обсуждаются причины и возможные физические следствия этого явления.

# Кислородный обмен в нестехиометрических перовскитах со смешанной проводимостью

Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: nemudry@solid.nsc.ru*

Оксиды со смешанной кислород электронной проводимостью (СКЭП) находят свое применение в качестве мембранных материалов в каталитических мембранных реакторах, обеспечивающих одновременную сепарацию кислорода из воздуха и парциальное окисление углеводородов, а также катодных материалов в твердооксидных топливных элементах. Изучение механизма кислородного обмена СКЭП оксидов с газовой фазой, факторов, которые определяют кинетику поверхностных реакций в мембранных и электродных материалах, является важной задачей, привлекающей внимание многих исследователей уже несколько десятилетий.

Для количественной характеристики кислородного обмена в СКЭП оксидах, которые, как правило, являются нестехиометрическими оксидами со структурой перовскита  $ABO_{3-\delta}$ , в ИХТТМ СО РАН разработаны ряд новых методов и подходов. С помощью метода квазиравновесного выделения кислорода (КРВК) [1] можно получить квазиравновесные изотермы  $3-\delta - \lg pO_2$  и рассчитать зависимость химпотенциала  $\mu_{O_2}$  от кислородной стехиометрии ( $3-\delta$ ) [1]. Для изучения кинетики кислородного обмена был предложен метод релаксации парциального давления кислорода (РПДК), где  $pO_2$  является измеряемым параметром и одновременно несет информацию об условиях в реакторе, которые могут существенно отличаться от заданных [1]. Это позволило скорректировать традиционную модель Кранка, учесть эффект обратной связи, возникающий из-за изменения  $pO_2$  в реакторе, вызванного интенсивным выделением или поглощением кислорода образцом, определить истинную константу релаксации. С помощью метода РПДК была показана зависимость  $E_a$  константы скорости поверхностного обмена от кислородной нестехиометрии  $\delta$ . Зависимость термодинамических и кинетических свойств СКЭП оксидов от стехиометрии кислорода позволяет использовать гомологический подход: рассматривать их как гомологические ряды ( $\delta$ -гомологи) с той разницей, что традиционные ряды дискретны по химическому составу, тогда как СКЭП оксиды непрерывны по кислородной стехиометрии [1]. Для ряда СКЭП материалов был выполнен традиционный для гомологов анализ связи между энергиями Гиббса реакции кислородного обмена и активационными барьерами. Для этого был проведен анализ кинетических данных в изостехиометрическом сечении, использована нелинейная модель релаксационной кинетики, детальный учет баланса масс в реакторе и учет гранулометрического состава образца [2]. Установлено соотношение Бренстеда-Эванса-Полани. Применимость гомологического подхода, корректность метода РПДК и кинетической модели были продемонстрированы путем сравнения данных, полученных независимыми методами: нестационарной релаксационной кинетики (РПДК), стационарной кислородной проницаемости половолоконной мембраны и изотопного обмена. Указанный подход позволяет продвинуться в понимании механизма кислородного обмена в СКЭП оксидах.

## Литература

1. Chizhik S., Nemudry A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 18447.
2. Chizhik S., Popov M., Kovalev I., Bychkov S., Nemudry A. *CEJ*, 2022, 450, 137970.

*Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИХТТМ СО РАН, проект 121032500059-4.*

## Проблемы термодинамики и кинетики коллоидно-химического роста гидроксидных плёнок в аммиачных водных растворах

Поляков Е.В., Максимова М.А.

*Институт химии твёрдого тела УрО РАН*

*e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

В докладе обсуждаются исторические предпосылки и современное состояние представлений о равновесных и динамических коллоидно-химических процессах, протекающих при термическом гидролизе аммиачных комплексов ионов *d*-элементов в водных растворах аммиака. Показаны возможности термодинамического анализа с помощью программных пакетов типа HSC Chemistry сложных политермических гетерогенных равновесий с участием раствора ионов электролита, гидроксидов металлов, и газовой фазы. Приведён краткий обзор моделей кристаллизации и роста кристаллов из пересыщенных растворов, примеры исследований кинетики гетерогенных превращений с участием ионных и коллоидных частиц гидроксидов/оксидов *d*-элементов, являющихся конечными продуктами высокотемпературных реакций аммиачных комплексов в водных и водно-органических растворах. Показано, что современная теория, сочетающая представления о диффузионном и поверхностно-локализованном механизмах роста поликристаллических коллоидов и плёнок на границах раздела, остаётся основным инструментом количественного описания начальных стадий кинетики кристаллизации плёнок.

В качестве проблемных в докладе выделены две группы явлений, сопровождающих коллоидно-химический рост гидроксидных плёнок в аммиачных водных растворах. Одна из них связана с выяснением роли нанопузырьков газовой фазы (пары растворителя и аммиака) в механизме зарождения и роста кристаллов. Используя данные физических методов определения концентрации металла, размера и зета-потенциала коллоидных частиц непосредственно в растворе, приводятся результаты анализа формальной химической кинетики роста плёнок и коллоидно-химические превращения в растворе, а также морфологические изменения состава плёнок, осаждаемых из аммиачных водных растворов.

Другая проблема, характеризующая коллоидно-химический рост гидроксидных плёнок, связана с часто наблюдаемым при осаждении гидроксидных плёнок формированием монодисперсных коллоидных растворов. В докладе, в рамках классической теории кристаллизации обсуждается один из возможных механизмов формирования монодисперсных поликристаллических плёнок. Он состоит в возможности параллельного укрупнения нанокристаллов за счёт механизма Освальдова созревания и конкурентного агрегирования коллоидных псевдокристаллов из монодисперсных кластеров критического размера. В качестве примера приводятся экспериментальные данные по росту поликристаллических плёнок  $Zn(OH)_2$  на стекле, для которых соотношение между растворимостью, размерами критических кластеров, которые сохраняются в поликристаллической плёнке в виде области когерентного рассеяния, и температурой синтеза плёнок согласуются с представлениями о росте коллоидных псевдокристаллов из монодисперсных кластеров гидроксида цинка.

*Работа выполнена при поддержке Государственной программы фундаментальных научных исследований Российской Федерации (проект No 124020600007-8).*

## **Влияние химической модификации наноразмерного диоксида титана на его фотосорбционные свойства**

Ремпель А.А.

*Институт металлургии УрО РАН*

*e-mail: rempel.imet@mail.ru*

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является нетоксичным, экологически безопасным, экономически доступным и эффективным функциональным материалом с широкой областью использования. В последнее время ученых все больше привлекает наноструктурированный  $\text{TiO}_2$  в связи с перспективой его использования в качестве фотосорбента. Интерес в литературе проявляется к нестехиометрическому диоксиду титана ( $\text{TiO}_{2-x}$ ), поскольку он, в отличие от стехиометрического  $\text{TiO}_2$ , поглощает видимый свет, в том числе большую часть солнечного света. В связи с этим, его использование в качестве фотосорбента будет преимущественным по сравнению со стехиометрическим.

В докладе будут представлены методы синтеза и модификации диоксида титана химическими, электрохимическими и механохимическими методами. Описаны атомистическая структура, наноструктура, морфология, полупроводниковые особенности, оптические характеристики и функциональные свойства полученных диоксидов титана. Рассмотрены области практического применения диоксида титана для решения экологических проблем.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20039).*

## Закономерности синтеза композиционных покрытий на основе полимеров из активной газовой фазы

Рогачев А.А.<sup>1</sup>, Ярмоленко М.А.<sup>2</sup>, Рогачев А.В.<sup>2</sup>

1 - ИХНМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

2 - ГГУ им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь

e-mail: rogachev@ichnm.by

В предлагаемом докладе представлены результаты комплексных исследований физико-химических процессов формирования полимерных покрытий из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием исходных веществ в вакууме. Процесс нанесения покрытий предполагает реализацию следующих, протекающих последовательно основных физико-химических процессов: диспергирование исходного вещества, сопровождающееся образованием летучих продуктов; активация продуктов диспергирования, образование в потоке возбужденных молекул, радикалов, ионов; их перенос к поверхности обрабатываемого материала; адсорбция продуктов диспергирования и последующее химическое взаимодействие между собой и возможно с молекулами, реакционно-способными группами материала, приводящее к образованию в итоге покрытия.

Рассмотрены кинетические закономерности электронно-лучевого диспергирования полимеров. Установлено, что процесс диспергирования является нестационарным. Зарядка поверхности полимера при обработке ее электронами, экранировка ее от электронного потока летучими продуктами диспергирования, релаксационные процессы в газовом факеле приводит к возникновению автоколебательного режима диспергирования. Показано, что проведение диспергирования в условиях лазерного ассистирования позволяет активно влиять на кинетику выделения летучих продуктов и, соответственно, скорость роста и свойства осаждаемых покрытий. С учетом зарядки поверхности, проведено аналитическое описание диспергирования полимеров электронами, на основании которого определены условия и режимы реализации относительно стационарной генерации летучих продуктов.

Экспериментально определены основные особенности процесса зарождения и роста полимерных покрытий, проявляющиеся при этом процессы ориентации молекулярных цепей [1]. Установлено, что при осаждении покрытий ПТФЭ уже на начальных стадиях, при значениях эффективной толщины 1..5 нм образуются устойчивые частицы полимера и в процессе роста молекулярная ориентация, как правило, претерпевает трансформацию.

Определены особенности осаждения наноконпозиционных полимер-полимерных, полимер-металлических покрытий и их свойства. Полученные результаты использованы при формировании антибактериальных, триботехнических, супергидрофобных покрытий, активных сенсорных слоев [2,3]

### Литература

1. Рогачев А.А. Физико-химия полимерных покрытий, осаждаемых из активной газовой фазы. М.: Научный мир, 2014. 287 с.
2. YimingLiu, A.V.Rogachev, A.A.Rogachev and etc. Vacuum, v. 209, 2023, 111803
3. Ярмоленко М. А., Рогачев А. А. и др. Микро- и наноконпозиционные полимерные покрытия, осаждаемые из активной газовой фазы. М.: Радиотехника, 2016. 424 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект T22КИТГ-005 и T23УЗБ-059.*

# Нанокристаллические материалы для полупроводниковых газовых сенсоров: химические аспекты формирования функциональных свойств

Румянцева М.Н.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова  
e-mail: roum@inorg.chem.msu.ru*

Условия синтеза нанокристаллических полупроводниковых оксидов металлов (metal oxide semiconductors, MOS), которые широко используются в качестве материалов для газовых сенсоров, задают их фазовый состав, химический состав поверхности, пространственное распределение компонентов, а также параметры реальной структуры. В свою очередь, эти характеристики определяют реакционную способность материалов и механизм их взаимодействия с газовой фазой, концентрацию и подвижность носителей заряда и, следовательно, сенсорные параметры: чувствительность, селективность и стабильность. Экспериментальные исследования взаимосвязей "состав – структура – свойства" показывают, что добавки, которые используются для достижения необходимых функциональных параметров MOS, в зависимости от концентрации и локального расположения в объеме или на поверхности, выполняют функцию электроактивных допантов или электрически/химически активных модификаторов.

На сегодняшний день не существует единой концепции создания материалов для газовых сенсоров, позволяющей осознанно выбирать добавки для избирательного повышения чувствительности полупроводниковых оксидов к определенному типу детектируемого газа. Наиболее перспективными, на наш взгляд, являются каталитические подходы, основанные на концепциях "коллективных" и "локальных" центров. Рассмотрение в рамках подхода "коллективных" центров основано на теории хемосорбции на поверхности полупроводников, разработанной в работах Ф.Ф. Волькенштейна, который дает представление о механизме влияния адсорбата на общую зонную структуру модифицированной полупроводниковой матрицы. В этом случае каталитическая активность модификатора напрямую связана с электронным состоянием допантов в оксидной матрице и их влиянием на концентрацию носителей заряда в полупроводнике. С другой стороны, подход "локальных" центров основан на понятиях неоднородной поверхности. Взаимодействие полупроводникового оксида с газовой фазой в данном случае описывается через образование поверхностных комплексов, при этом решающую роль играет химическая природа модификатора, его реакционная способность в кислотно-основных или окислительно-восстановительных реакциях. Учитывая, что в нанокристаллических системах (которые являются неравновесными) поверхностные атомы вносят значительный вклад во взаимодействие основной фазы и модификатора, предсказать характер взаимного распределения компонентов в таких системах с использованием равновесных Р-Т-х фазовых диаграмм невозможно. В отличие от микрокристаллических систем, области существования твердых растворов и условия фазообразования в нанокристаллических материалах существенно зависят от дисперсности образцов. Это требует, помимо прочего, детальной аттестации полупроводниковых материалов, чтобы надежно установить закономерности взаимосвязи "состав – структура – функциональные свойства".

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00111.*

## Синтез и свойства оксидных материалов на основе редких металлов

Рычков В.Н., Карташов В.В., Денисова Э.И., Жиренкина Н.В., Алешин Д.К.,  
Бакшеев Е.О., Аликин Е.К., Хорошавцева Н.В.

*Уральский федеральный университет, Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19  
e-mail: v.n.rychkov@urfu.ru*

Оксидные материалы, содержащие редкие металлы, в настоящее время находят широкое применение в качестве катализаторов, конструкционной керамики, термобарьерных покрытий, медицинских изделий, в ядерной энергетике и многих других областях техники и промышленности.

Свойства и качество оксидных материалов во многом определяются методами и условиями их синтеза. В настоящем сообщении приведены сравнительные данные по синтезу смешанных оксидных материалов различного назначения, включающему в себя получение ксерогелей методами прямого, обратного и совместного осаждения с последующей термообработкой. Также приведены данные по синтезу сложных оксидных систем твердофазным и глицин-нитратным способами.

С использованием современных физико-химических методов проведено исследование синтезированных оксидных систем. Установлены фазовые составы, удельная поверхность, пористость, определены технологические характеристики полученных материалов - прочность, термостабильность, каталитическая активность. Дана интерпретация зависимостей физико-химических и технологических характеристик синтезированных композиций от свойств прекурсоров, способов синтеза и состава исходных материалов.

Из оксидных материалов на основе редких металлов наиболее широкое распространение получил диоксид циркония. В настоящем сообщении обсуждаются результаты синтеза смешанных оксидов редких металлов, содержащих цирконий. Синтезированы и изучены свойства диоксида циркония, содержащего моноклинную, тетрагональную и кубическую формы. В сообщении представлены результаты исследований по влиянию способов синтеза на свойства частично стабилизированного диоксида циркония для конструкционной керамики и термобарьерных покрытий. Значительный объем в сообщении посвящен синтезу и исследованию свойств смешанных оксидов редких металлов для производства трехмаршрутных катализаторов, используемых в автомобильной промышленности. Синтезированы и изучены физико-химические и каталитические свойства наноструктурированных композиций  $Al_2O_3 - Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$  и катализаторов (Pt, Pd, Rh)/ $Al_2O_3 - Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ , твердых растворов  $Zr_{0,5}Ce_{0,4}La_{0,1}O_x$ . В результате проведенных исследований установлены основные закономерности синтеза композиций, позволяющих прогнозировать свойства автомобильных катализаторов.

Значительный объем выполненных работ посвящен синтезу материалов на основе диоксида циркония медицинского назначения. На основании проведенных исследований разработаны и апробированы технологии получения материалов для протезирования в стоматологии и эндопротезирования тазобедренных суставов.

В сообщении также рассматриваются результаты исследований по разработке технологии получения гафнийсодержащих оксидных систем для поглощающих стержней управления и защиты, используемых в ядерной энергетике.

# Термодинамический подход к изучению высокоэнтропийных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии

Столярова В.Л.<sup>1,2</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

2 - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

В последние годы в современном материаловедении уделяется значительное внимание высокоэнтропийным материалам, которые весьма перспективны для широкого спектра приложений благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств таких, как высокие механические характеристики, химическая и термическая стабильность, разнообразие электрических свойств от изоляторов до проводников и полупроводников, а также перспективные магнитные характеристики для разработки ферромагнетиков и антиферромагнетиков.

В данной работе впервые рассмотрены потенциальные возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии в рамках термодинамического подхода [1-9] для изучения материалов на основе высокоэнтропийных оксидов, карбидов и оксикарбидов на примере системы Sr-La-Ti-Zr-Fe-O-C для дальнейшего прогнозирования возможности использования высокоэнтропийных соединений при высоких температурах с учётом их термической устойчивости.

Результаты высокотемпературного масс-спектрометрического исследования процессов испарения и термодинамических свойств как системы Sr-La-Ti-Zr-Fe-O-C, так и составляющих ее бинарных и тройных систем, позволили провести аппроксимацию найденных значений с привлечением полинома Редлиха-Кистера [10] и оптимизировать полученные значения термодинамических свойств на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов (ОПТАР) [11].

## Литература

1. Stolyarova V.L., Semenov G.A. *Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems*, Wiley, Chichester. 1994. 434 p.
2. Stolyarova V.L. *Glass Physics and Chemistry*, 2001, **27**, 3.
3. Stolyarova V.L. *J. Non-Crystalline Solids*, 2008, **354**, 1373.
4. Stolyarova V.L. *ECS Transactions*, 2013, **46**, 55.
5. Stolyarova V.L. *J. Materials Science and Chemical Engineering*, 2015, **3**, 81.
6. Stolyarova V.L. *Russ. Chem. Rev.*, 2016, **85**, 60.
7. Stolyarova V.L. *Calphad*, 2019, **64**, 258.
8. Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. *Theoretical Found. Chem. Eng.*, 2022, **56**, 600.
9. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Sokolova T.V., Kurata M., Costa D. *Russ. Chem. Rev.*, 2023, **92**, RCR5059.
10. Redlich O., Kister A.T. *Ind. Eng. Chem.*, 1948, 40(2), 345.
11. Barker J.A. *J. Chem. Phys.*, 1952, 20(10), 1526.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-13-00254.

## Фазовые равновесия и особенности кристаллической структуры перовскитоподобных ферритов/кобальтитов РЗЭ и ЩЗМ при варьировании химического состава

Черепанов В.А., Аксенова Т.В., Бастрон И.А., Власова М.А., Волкова Н.Е.,  
Гаврилова Л.Я., Головачев И.Б., Давыдова М.В., Урусова А.С.

УрФУ, Екатеринбург, Россия  
e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Характерной особенностью фазовых равновесий в оксидных системах на основе РЗЭ и 3-*d* переходных металлов ( $T = Fe, Co$ ) является образование сложных оксидов со структурой перовскита. Компенсация разности зарядов при гетеровалентном частичном замещении РЗЭ на щелочноземельные металлы в перовскитах  $Ln_{1-x}M_xTO_{3-\delta}$  реализуется путем увеличения степени окисления 3-*d* металлов и/или возникновения кислородных вакансий. При этом РЗЭ и ЩЗМ остаются статистически распределенными в А-позициях. Такая модель твердых растворов, реализуемая для ЩЗМ = Ca, Sr, справедлива далеко не всегда, особенно для последнего. Область гомогенности в системах  $(Ln_{1-x}Sr_x)TO_{3-\delta}$  смещается в сторону составов обогащенных стронцием при уменьшении радиуса в ряду РЗЭ (La–Y). Увеличение концентрации кислородных вакансий может приводить к их упорядочению, а увеличивающаяся разница радиусов при увеличении порядкового номера РЗЭ приводит к упорядоченному распределению РЗЭ и ЩЗМ и А-подрешетке. Введение Ва приводит к формированию слоистых двойных перовскитов  $LnBaT_2O_{6-\delta}$ , в которых ионы РЗЭ и Ва располагаются в последовательно чередующихся слоях. Двойные кобальтиты термодинамически стабильны в воздушной атмосфере, тогда как аналогичные ферриты получены при  $P_{O_2} \approx 10^{-16}$  атм. Для РЗЭ малых радиусов в воздушной атмосфере образуются слоистые фазы тройных перовскитов  $LnBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ , в которых слои РЗЭ последовательно чередуются с двумя слоями бария. В системах с РЗЭ средних размеров (Sm, Eu, Gd) доказано образование пятислойной перовскитоподобной сверхструктуры  $a_p \times a_p \times 5a_p$ . В ней наряду со слоями РЗЭ и бария имеются смешанные Ln/Ba слои. В системах с Ln=La, Pr в воздушной атмосфере образуются неупорядоченные перовскиты  $(Ln_{1-x}Ba_x)FeO_{3-\delta}$ .

Формирование конкретного типа сверхструктуры с трехслойным или пятислойным упорядочением, и также переход от неупорядоченных к частично упорядоченным структурам зависит от природы РЗЭ, соотношения Ln/Ba и частичного замещения железа кобальтом. Последнее стабилизирует образование пятислойной упорядоченной сверхструктуры.

Другой особенностью Ва-содержащих систем является образование кубических перовскитов при частичном замещении 3-*d*-металлов относительно небольшими по размеру ионами РЗЭ в В-подрешетке  $BaT_{1-y}Ln_yO_{3-\delta}$ , а также сложных оксидов состава  $Ba_3LnFe_2O_{7.5}$ .

Помимо сложных оксидов со структурой перовскита, практически во всех системах, в той или иной степени, наблюдается формирование слоистых фаз типа Раддлсдена-Поппера  $((Ln,M)_{n+1}T_nO_{3n+1})$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ проект 123031300049-8.*

# Путешествие в мир одномерных магнетиков: кристаллохимия и физические свойства

Шванская Л.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: lshvanskaya@mail.ru

Металлорганические и неорганические соединения, в кристаллических структурах которых катионы переходных металлов образуют цепочечные мотивы, являются благодатной платформой для изучения низкоразмерного магнетизма. Магнитные обменные взаимодействия в таких одномерных или квазиодномерных системах могут различаться по знаку, но никакой дальний магнитный порядок, будь то ферромагнитный или антиферромагнитный, не может быть достигнут при конечных температурах из-за фундаментальных ограничений, сформулированных на ранних этапах развития квантовой механики. Удивительное разнообразие проявлений квазиодномерного магнетизма связано с тем, что сами цепочки могут отличаться по ряду параметров. Они могут быть однородными или альтернированными с точки зрения величины обменных взаимодействий между ионами в цепочке. Цепочки могут быть организованы ионами переходных металлов с целыми или полуцелыми спинами, и они могут состоять из разных спинов одного и того же элемента или из спинов разных магнитных катионов. В данной работе будут представлены наиболее яркие проявления низкоразмерного магнитного поведения для неорганических соединений с катионами меди, никеля, ванадия и марганца. Медь-содержащие  $\text{Cu}(\text{BiO})_2\text{VO}_4\text{OH}$  ванадат и  $\text{Cs}_2\text{CuAl}_4\text{O}_8$  алюминат представляют собой примеры систем с однородной и альтернированной цепочками полуцелочисленных спинов ( $S = 1/2$ ), соответственно [1-2]. Магнитное поведение соединений с цепочками из целочисленных спинов ( $S = 1$ ) рассматривается на примере  $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$  ванадата и  $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{OH}$  фосфата [3]. Для всех вышеперечисленных фаз установлено отсутствие магнитного упорядочения от 300 до 2 К. Спиновая цепочка со смешанной валентностью установлена для орто-диорто-ванадата  $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{O}(\text{OH})(\text{VO}_4)(\text{V}_2\text{O}_7)$ . Соединение претерпевает фазовый переход в упорядоченное антиферромагнитное состояние при  $T_N = 14.4$  К. Аномалия, связанная с этим переходом, отчетливо видна на кривой температурной зависимости теплоемкости, но не проявляется в измерениях магнитной восприимчивости [4]. Причина такого неординарного поведения связана со строением Mn-O цепочки, состоящей из ферромагнитных кластеров, связанных антиферромагнитными обменами.

## Литература

1. Shvanskaya L.V., Bushneva T.D., Ivanova A.G., Pchelkina Z.V., Vasil'chikova T.M., Volkova O.S., Vasil'ev A.N. *JETP*, 2023, 137, 520.
2. Shvanskaya L.V., Yakubovich O.V., Massa W., Vasiliev A.N. *Acta Cryst. B*, 2015, 71, 498.
3. Samarin A.Sh., Trussov I.A., Pchelkina Z.V. et.al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202316719.
4. Yakubovich O., Shvanskaya L., Kiriukhina G., Simonov S., Volkov A., Dimitrova O., Glazkov V.N., Ignatenko A., C.S. Hwan., Koo H.-J., Whangbo M.-H., Vasiliev A.N. *Inorg. Chem.*, 2023, 62, 14180.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии» АААА-А16-116033010121-7.

## Материалы для твердотельных литиевых аккумуляторов

Стенина И.А.<sup>1</sup>, Воропаева Д.Ю.<sup>1</sup>, Ярославцев А.Б.<sup>1,2</sup>

1 - ИОН РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31

2 - АО «ТВЭЛ», Россия, 115409, Москва, Каширское ш., 49

e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Основными тенденциями в совершенствовании литий-ионных аккумуляторов являются повышение их энергоемкости и безопасности. В начале развития литий-ионики это привело к замене твердых электролитов на жидкие, обладающие существенно более высокой проводимостью и мощностью, а затем к углеродным анодам, предотвращающим рост дендритов и отличающимся большей стабильностью по отношению к жидким электролитам. Однако дальнейший рост энергоемкости представляется связанным с возвращением к металлическому литиевому аноду, а для обеспечения стабильности – к возврату к твердым электролитам и к созданию полностью твердотельных аккумуляторов. В связи с этим интенсивно ведутся поиски новых твердых электролитов, приближающихся к жидким по величине ионной проводимости, а также более стабильных катодных материалов. Это становится особенно актуальным в связи со строительством АО «ТВЭЛ» и ООО «РЭНЕРА» фабрик, которые уже в 2025 году будут производить российские литий-ионные аккумуляторы. Данный доклад посвящен анализу состояния разработки материалов для полностью твердотельных аккумуляторов с литиевым анодом. Работы по созданию твердых электролитов ведутся в трех взаимосвязанных направлениях, включающих в себя разработку неорганических, полимерных и композиционных материалов. Среди неорганических электролитов наибольших успехов удалось добиться в области сложных оксидов со структурой граната, сложных фосфатов с каркасной структурой типа Насикон, сульфидных и галогенсульфидных материалов. Наиболее продуктивным подходом на сегодняшний день остается гетеровалентное замещение в катионной подрешетке, обеспечивающее повышение концентрации носителей лития – вакансий или междоузлий. Высокой популярностью пользуются полимерные электролиты, которые позволяют добиться не только высокой проводимости, но и пластичности аккумуляторов. Среди полимерных электролитов можно выделить два развивающихся класса, в одном из которых используется инертный полимер с растворенной в нем солью лития. В другом типе материалов используются ионообменные мембраны в литиевой форме, пластифицированные органическими растворителями [1]. Наиболее перспективными представляются композиционные электролиты, содержащие полимер и неорганический наполнитель. Полагают, что эти разработки позволят создать перспективные электролиты, сочетающие высокую проводимость и хорошие механические свойства. Наиболее привлекательными представляются электролиты, включающие активные наполнители, обладающие собственной литиевой проводимостью [1].

В плане катодных материалов можно отметить возвращение интереса к более стабильным материалам на основе железофосфата лития, сохранение высокой емкости которых при высокой плотности тока и повышение рабочих потенциалов будет достигаться за счет частичного замещения железа на другие переходные металлы и оптимизации морфологии и углеродного покрытия [2].

### Литература

1. Voropaeva D.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.: Russ. Chem. Rev., 2024, 93 (6) RCR5126.
2. Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.: Surface Innovations 2021, 9(2–3), 92

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-19-00642. \*

# **Приглашенные доклады**



## Переходные металлы внутри двумерного слоя: магнетизм сложных халькогенидов железа и марганца

Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Каниболоцкий А.В.<sup>1</sup>, Степанова А.В.<sup>1</sup>, Плёнкин Д.С.<sup>1</sup>,  
Черноухов И.В.<sup>2</sup>, Азаревич А.Н.<sup>3</sup>, Богач А.В.<sup>3</sup>, Кирсанова М.А.<sup>4</sup>,  
Чередниченко К.А.<sup>5</sup>, Соболева Я.С.<sup>1,6</sup>, Соболев А.В.<sup>1,6</sup>, Пресняков И.А.<sup>1,6</sup>,  
Панкратов Д.А.<sup>1</sup>, Заяханов В.А.<sup>7</sup>, Старчиков С.С.<sup>7</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

1 - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

3 - Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

4 - Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

5 - Кафедра физической и коллоидной химии Губкинского университета, Москва, Россия

6 - Университет МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Шэньчжэнь, Китай

7 - Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия  
e-mail: valeriy.verchenko@gmail.com

Среди сульфидов, селенидов и теллуридов переходных металлов встречаются слоистые соединения, в которых структурные слои ограничены атомами халькогена. Такие соединения, подобно графену, способны расслаиваться с образованием атомарно тонких материалов, но в отличие от графена они обладают более сложным строением и могут содержать магнитные катионы железа и марганца. В докладе будет представлен краткий обзор новых фундаментальных открытий, связанных с двумерным магнетизмом, а также показаны основные пути практического применения двумерных магнетиков в устройствах спин-электроники. Развитие этой интересной области лимитируется небольшим количеством известных халькогенидов переходных металлов, которые могут быть получены в виде атомарно тонких материалов, поэтому поиск новых соединений является актуальной задачей. В докладе будут рассмотрены новые результаты по синтезу, росту кристаллов, исследованию кристаллического и электронного строения и физических свойств сложных халькогенидов железа и марганца, включая сульфиды и селениды 124 и 225, и теллуриды  $\text{Fe}_5\text{AsTe}_2$ ,  $\text{NbFeTe}_2$  и  $\text{NbFe}_{1+x}\text{Te}_3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 24-73-10007.*

# Термодинамическое описание твёрдых растворов оксидов индия, галлия и цинка

Винник Д.А.<sup>1,2,3</sup>, Зирник Г.М.<sup>1,2</sup>, Трофимов Е.А.<sup>3</sup>

1 - Московский физико-технический институт, Московская область, Долгопрудный, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

3 - Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

e-mail: professorvinnik@yandex.ru

Оксид индия, галлия и цинка (IGZO) – перспективный полупроводниковый материал, который благодаря своим свойствам может использоваться при создании прозрачных тонкоплёночных транзисторов. Этот материал может заменить аморфный кремний при производстве активной матрицы ЖК-экранов и дисплеев OLED. Подвижность электронов в этом оксиде в сорок раз выше, чем у аморфного кремния, что позволяет уменьшить размер пикселя или время отклика экрана. Новые транзисторы на базе оксидов индия, галлия и цинка не требуют постоянного обновления своего состояния при показе неподвижного изображения. Это даёт возможность уменьшить влияние интерференции со стороны электронных компонентов экрана и сократить энергопотребление. Помимо прочего, использование этого материала ведёт к повышению точности и чувствительности сенсорных панелей.

Широкомасштабное исследование и последующее использование этого материала требует развития устойчивых технологий его получения, а это требует развития научных основ процессов синтеза IGZO. Частью работ в этом направлении являются работы по термодинамическому моделированию процесса твердофазного синтеза IGZO, что невозможно без термодинамического описания соединений и твёрдых растворов, возникающих в системе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ .

В настоящей работе такое описание, опирающееся на анализ литературных и собственных экспериментальных данных (прежде всего о температурных и концентрационных границах стабильности фаз в исследуемых системах и об их составе), выполнено для составов  $\text{Zn}_x\text{InGaO}_{(3+x)}$ .

В процессе исследования для термодинамического моделирования, формирования собственных баз данных и оптимизации необходимых параметров было использовано современное лицензионное программное средство FactSage вместе с поставляемыми в его составе базами данных. При этом по результатам исследования создана собственная база данных, которая может быть оптимизирована под описание конкретных систем в ходе дальнейших исследований.

К термодинамическим моделям растворов, применимость которых для описания твёрдых растворов изучена в ходе работы, относятся различные варианты подрешёточной модели, совмещённые с различными подходами для описания отклонения от идеальности. Для исследуемой трёхкомпонентной системы опробованы интерполяционные подходы Kohler, Muggianu, Тоор.

Полученные результаты позволяют приступить к полноценному термодинамическому моделированию процессов фазообразования в системе  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--Ga}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ . Результатом такого моделирования станет возможность моделирования процесса твердофазного синтеза IGZO требуемого количественного состава.

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда, проект № 24-19-00468, <https://rscf.ru/project/24-19-00468/>.*

# Smart-покрытия нового поколения с функцией таргетной доставки активных компонентов для контроля процесса деградации функциональных материалов

Гнеденков А.С., Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И.,  
Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия  
e-mail: asg17@mail.com

Одной из задач как зарубежной, так и отечественной науки является обеспечение свойств изделий, необходимых для их практического применения в той или иной области. Магниевые и алюминиевые сплавы, благодаря своим механическим свойствам и низкому удельному весу, широко используются в промышленности, в частности в автомобилестроении, самолетостроении, электронике. Высокая биосовместимость делает магниевые сплавы привлекательным материалом для имплантационной хирургии. Однако низкая коррозионная стойкость данных материалов в агрессивных условиях эксплуатации существенно ограничивает их применимость.

В работе представлен стратегический метод реализации направленной модификации поверхности, заключающийся в формировании плазменным электролитическим окислением гетерооксидных слоев заданной структуры и состава, с последующим внедрением в покрытие ингибиторов коррозии (непосредственно в поры ПЭО-слоя или путем инкапсулирования в специальные разработанные наноконтейнеры), а также полимеров. Такие гибридные слои обеспечивают реализацию активной защиты от коррозии и препятствуют интенсивной деградации материала в агрессивной среде [1–3]. Предлагаемый подход к формированию антикоррозионных слоев, основывается на выборе эффективных ингибиторов методом *in situ* – с использованием комплекса локальных сканирующих методов анализа. В работе установлен состав, уровень антикоррозионной защиты и механизм самозалечивания сформированных smart-систем.

Подчеркнута эффективность и перспективность применения материалов с гибридными покрытиями, обладающими эффектом самозалечивания и антибактериальными свойствами, в промышленности и медицинской сфере. Внедрение ингибиторов в ПЭО-покрытие обеспечивает дополнительный защитный барьер от коррозии, тем самым продлевая срок службы обрабатываемого материала [4].

## Литература

1. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov S.V. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022, 10(12), 3589.
2. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. *Molecules*, 2023, 28, 2538.
3. Gnedenkov A.S., Kononenko Y.I., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Vyaliy I.E., Nomerovskii A.D., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. *Materials*, 2023, 16, 2215.
4. Гнеденков А.С., Синебрюхов С.Л., Филонина В.С., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов. М.: Технофера, 2022. 424 с.

Формирование покрытий выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 24-73-10008. Анализ коррозионного поведения проведен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00130.

## Молекулярное распознавание в твердой фазе и полиморфизм лекарственных веществ

Горбачук В.В., Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А.

*Казанский федеральный университет, Казань, Россия*

*e-mail: valery.gorbachuk@kpfu.ru*

Проблема полиморфизма органических соединений, в том числе лекарственных веществ, связана как с вопросом влияния кристаллической упаковки на их биодоступность и, соответственно, на биологическую активность, так и с вопросом молекулярного распознавания, позволяющим связать кристаллическую упаковку вещества с условиями его получения, включая растворитель, «гость», участвующий в кристаллизации. Одним из этапов испытаний органического соединения в качестве лекарственного вещества является поиск всех его возможных полиморфов, что осложняется отсутствием способов воспроизводимого приготовления метастабильных форм, которые по этой причине называют «исчезающими».

В настоящей работе предложено решение проблемы воспроизводимого приготовления метастабильных полиморфов для веществ, способных к образованию соединений включения (сольватов). Способ основан на использовании твердофазного замещения/вытеснения «гостя» в соединениях включения [1-3]. В результате удается обеспечить в значительной степени термодинамический контроль процесса получения метастабильных полиморфов, обеспечивающий более мягкие условия их приготовления – без перехода в более стабильную форму [3]. В ряде случаев наблюдалась абсолютная селективность молекулярного распознавания с образованием метастабильного полиморфа после включения и высвобождения твердым «хозяином» только одного соединения-гостя. Это своего рода умное свойство, при котором кристаллическая упаковка-хозяин избирательно запоминает ранее включенный гость. Применимость разработанного способа показана для ряда каликсаренов [1-3] и лекарственных веществ: индометацина [4] и фенилбутазона. Приготовленные полиморфы охарактеризованы методом сверхбыстрой сканирующей чип-калориметрии, которая позволяет определять температуру плавления термически нестабильных веществ, а также метастабильных полиморфов для микрокристаллов массой в несколько десятков нанограмм [2].

### Литература

1. Gataullina K., Ziganshin M., Stoikov I., Klimovitskii A., Gubaidullin A., Suwińska K., Gorbachuk V. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17, 3512.
2. Gataullina K., Buzyurov A., Ziganshin M., Padnya P., Stoikov I., Schick C., Gorbachuk V. *CrystEngComm*, 2019, 21, 1034.
3. Gabdulkhaev M.N., Ziganshin M.A., Buzyurov A.V., Schick C., Solovieva S.E., Popova E.V., Gubaidullin A.T., Gorbachuk V.V. *CrystEngComm*, 2020, 22, 7002.
4. Gataullina K. V., Buzyurov A. V., Gerasimov A. V., Gatiatulin A. K., Ziganshin M. A., Schick C., Gorbachuk V. V. *Crystal Growth and Design*, 2023, 23, 7109.

*Работа выполнена за счет средств субсидии, предоставленной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности, №FZSM-2023-0020*

## Структура и свойства слоистых пироклороподобных соединений $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ и твердых растворов на их основе

Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Попова Е.Ф.

*ИОНХ РАН, Москва, Россия*

*e-mail: anna\_egorysheva@rambler.ru*

Впервые о слоистых пироклороподобных фазах с общей формулой  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  заговорили в 2019 г в связи с возможностью их использования в качестве термобарьерных покрытий. Были детально изучены их термические и механические свойства. Информация о других физико-химических свойствах отсутствовала, что позволяло отнести  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  к малоизученным соединениям. В то же время, для успешного использования материала и создания технологии его направленного синтеза необходимо знание не только отдельных характеристик, а представление о материале в целом. К тому же известно, что соединения с пироклороподобными структурами могут проявлять различные функциональные свойства, что указывает на необходимость проведения систематического изучения этих фаз. В докладе представлены результаты исследования фазовых равновесий, установления механизмов изо- и гетеровалентного замещения катионов при образовании твердых растворов на основе  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ , а также определения границ взаимной растворимости компонентов. Приведены данные комплексного структурного анализа с использованием методов РСА, XANES, КР- и Мессбауэровской спектроскопии, позволившего выявить трансформации структуры  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  при отклонении состава фаз от стехиометрического. Приведены доказательства существования в структуре  $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$  ионов железа в редкой степени окисления  $\text{Fe}^{4+}$  наряду с  $\text{Fe}^{3+}$ . Рассмотрены результаты исследования термодинамических и магнитных свойств в широком интервале температур и установлены корреляции «состав – структура – свойства».

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-23-00365. Авторы благодарят ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и УНУ «Курчатовский источник синхротронного излучения» станцию РСА за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.*

# Новые тенденции в создании эффективных фотокатализаторов для получения водорода на основе перовскитоподобных слоистых оксидов

Зверева И.А., Курносенко С.А., Минич Я.А., Силуков О.И.

Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: irina.zvereva@spbu.ru

Интерес к фотокатализаторам получения водорода на основе перовскитоподобных слоистых оксидов не ослабевает на протяжении последних десятилетий благодаря особенностям их структуры и широким возможностям варьирования состава, а следовательно, управления физико-химическими и функциональными свойствами [1].

В докладе будет рассмотрен новый подход к повышению активности фотокатализаторов со слоистым типом структуры путем создания гибридных органо-неорганических материалов, позволяющий увеличить эффективную рабочую поверхность за счет межслоевого пространства неорганической матрицы и уменьшения объемной рекомбинации электрон-дырочных пар в слоях со структурой перовскита наноразмерной толщины. Кроме того, графтинг молекул ароматических соединений в межслоевое пространство позволяет сместить область поглощения фотокатализаторов в видимую область спектра. Перспективность такого подхода продемонстрирована на примере большого числа перовскитоподобных слоистых титанатов и ниобатов, относящихся к фазам Раддлсдена-Поппера и Диона-Якобсона, разного состава и с разной толщиной перовскитового блока [2-5]. Фотокаталитическое получение водорода с применением разработанных гибридных материалов будет рассмотрено на примере процессов в воде и водно-органических растворах, в том числе продуктов переработки биомассы.

Возможность эксфолиации органо-неорганических перовскитоподобных структур с получением нанослоев со структурой перовскита является еще одной возможностью получения высокоэффективных фотокатализаторов. При этом установлено, что фотокатализаторы на основе нанослоев наиболее перспективны для получения водорода из чистой воды, в то время как фотокатализаторы на основе органо-неорганических гибридов – из водно-органических растворов.

По ходу доклада будет дан обзор физико-химических методов характеристики органо-неорганических фотокатализаторов и контроля их устойчивости в ходе эксплуатации, а также приборная база для подобных исследований.

## Литература

1. Родионов И.А., Зверева И.А. *Успехи химии*, 2016, 85, 248.
2. Voytovich V.V., Kurnosenko S.A., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Minich I.A., Zvereva I.A. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8, 300.
3. Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Minich I.A., Malygina E.N., Zvereva I.A. *Catalysts*, 2021, 11(11), 1279.
4. Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Zvereva I.A. *Nanomaterials*, 2022, 12(15), 2717.
5. Kurnosenko S.A., Voytovich V.V., Silyukov O.I., Rodionov I.A., Zvereva I.A. *Catalysts*. 2023, 13(3), 614.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проекты 19-13-00184 П и 22-73-10110. Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы ресурсных центров.

# Моноионные магниты в матрицах стабильных неорганических соединений со структурой апатита

Казин П.Е., Шарифуллин Т.З., Васильев А.В.

Химический факультет МГУ, Москва, Россия

e-mail: kazin@inorg.chem.msu.ru

Мономолекулярные магниты (МММ) представляются перспективными объектами для интенсивно развивающихся областей молекулярной электроники и спинтроники. Альтернативой классическим МММ - сложным и малоустойчивым молекулам органических комплексов переходных металлов, - выступают магнитно-изолированные ионы металлов, внедренные в диамагнитную матрицу неорганического соединения [1]. Такие материалы обладают гораздо большей химической и термической устойчивостью и в идеале могут представлять собой уже готовый набор упорядоченных моноионных магнитов. Весьма подходящей неорганической матрицей для этого оказываются соединения со структурой гидроксипатита. Уникальной чертой соединений является способность замещения протона гидроксидной группы на ион 3d-металла с образованием изолированных диоксометаллатных фрагментов линейной или изогнутой геометрии [2]. Большая анизотропия кристаллического поля приводит к возникновению высокого энергетического барьера перемагничивания  $U_{\text{eff}}$  и магнитной бистабильности иона металла. Это было продемонстрировано, в частности, для ионов  $\text{Cu}^{3+}$  [3] и  $\text{Co}^{2+}$  [4]. Наибольшая величина  $U_{\text{eff}} = 387 \text{ см}^{-1}$  достигается в фосфатно-бариевом апатите, содержащем группировку  $[\text{O-Co-O}]^{2-}$ , которая, как показывает расчет, может иметь нестандартное основное электронное состояние с  $L = 3$  и  $S = 3/2$  [5]. Другая особенность структуры апатита — это возможность замещения иона кальция на ион редкоземельного элемента (Ln) с образованием короткой связи последнего с ионом кислорода, находящегося внутри тригонального канала, что соответствует формированию группировки  $\text{LnO}^+$  [6,7]. В случае  $\text{Ln} = \text{Dy}^{3+}$  сильное аксиальное поле, создаваемое ионом кислорода, приводит к возникновению очень большой магнитной анизотропии. Для таких соединений ниже температуры блокировки 11 К наблюдается гистерезис намагниченности, при этом время релаксации при температуре 2 К составляет несколько часов, а  $U_{\text{eff}}$  достигает  $10^3 \text{ см}^{-1}$ . Теоретические расчеты показывают, что барьер перемагничивания определяется переходом электронов на 3-й или 4-й возбужденный дублетный уровень катиона диспрозия, внедренного в матрицу фосфатно-кальциевого или фосфатно-стронциевого апатита соответственно.

## Литература

1. Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M. *Chem. Eur J.*, 2020, 26, 8834.
2. Kazin P.E., Gazizova O.R., Karpov A.S., et al. *Solid State Sci.*, 2007, 9, 82
3. Kazin P. E., Zykin M. A.; Zubavichus Y. V., et al. *Chem. Eur. J.*, 2014, 20, 165.
4. Kazin P. E., Zykin M. A., Schnelle W., et al. *Inorg. Chem.*, 2017, 56, 1232.
5. Kazin P.E., Zykin M.A., Trusov L.A., et al. *Chem. Commun.*, 2017, 53, 5416
6. Kazin P.E., Zykin M.A., Utochnikova V.V., et al. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2017, 56, 13416.
7. Kazin P.E., Zykin M.A., Karpov M.A., et al. *Ceramics Int.*, 2024, 50, 13943.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 21-13-00238.

## Наноструктурированные полупроводниковые фотокатализаторы восстановления CO<sub>2</sub> под действием видимого света

Куренкова А.Ю., Сараев А.А., Козлова Е.А.  
ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
e-mail: kozlova@catalysis.ru

Глобальная тенденция к декарбонизации экономики и энергетических систем требует развития новых источников энергии. Кроме того, ежегодно увеличивающиеся выбросы парниковых газов, особенно CO<sub>2</sub>, в результате сжигания ископаемого топлива приводят к выводу углерода из энергетического цикла. Перспективным методом решения этих проблем является каталитическая конверсия CO<sub>2</sub> в синтетическое топливо; так, например, процесс синтеза метана из CO<sub>2</sub> уже применяется в промышленности. Широкое распространение для метанирования CO<sub>2</sub> получили катализаторы на основе никеля из-за низкой стоимости металла. Однако такие катализаторы не обладают высокой активностью при низких температурах и разрушаются при высоких температурах. Поэтому разработка новых подходов к синтезу катализаторов для эффективной конверсии CO<sub>2</sub> в метан является актуальным направлением [1].

Перспективным подходом к повышению активности и стабильности катализатора является использование дополнительной стимуляции световой энергией для снижения температуры конверсии CO<sub>2</sub>. Фотокаталитическое восстановление CO<sub>2</sub> под действием светового облучения может происходить при комнатной температуре и атмосферном давлении. Используя солнечный свет в качестве источника энергии, процесс синтеза метана из CO<sub>2</sub> одновременно позволяет возвращать углерод в энергетический цикл и запасать энергию солнечного света в виде энергии химических связей [2].

В последнее время большое внимание исследователей привлекает полупроводниковый полимерный материал графитоподобный нитрид углерода g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Данный материал обладает свойствами полупроводника с шириной запрещенной зоны 2.7 эВ, и положениями валентной зоны и зоны проводимости, подходящими для восстановления CO<sub>2</sub> [3]. В рамках доклада будут рассмотрены композитные фотокатализаторы на основе переходных металлов (Fe, Ni, Co) и их оксидов и графитоподобного нитрида g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для эффективного восстановления CO<sub>2</sub> под действием видимого света. В составе MO<sub>x</sub>/M/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (M = Fe, Ni, Co) реализуется механизм разделения зарядов согласно классической Z-схеме с интермедиатом, а в MO<sub>x</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – по прямой Z-схеме. Кроме того, будет рассмотрено изучение механизма реакции восстановления CO<sub>2</sub> методами DRIFTS и XAS в режиме *in situ/operando*. Изучение интермедиатов процессов в режиме *in situ* позволяет установить факторы, влияющие на активность и селективность синтезированных катализаторов.

### Литература

1. Козлова Е.А., Люлюкин М.Н., Козлов Д.В., Пармон В.Н. *Успехи химии*, 2021, 90(12), 1529.
2. Алексеев Р.Ф., Сараев А.А., Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. *Успехи химии*, 2024, 93(5), RCR5124.
3. Zhurenok A.V., Vasilchenko D.B., Kozlova E.A. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, 24(1) 346.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-43-03010.*

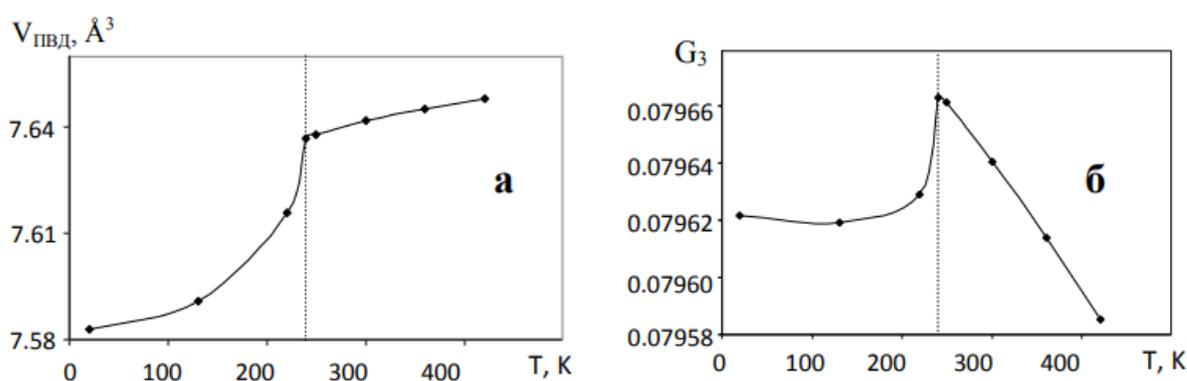
## Полиэдры Вороного-Дирихле для анализа фазовых переходов

Пушкин Д.В., Сержкин В.Н.

Самарский университет, Россия, 443086, Самара, Московское шоссе, 34  
e-mail: pushkin.dv@ssau.ru

Показано, что характеристики полиэдров Вороного-Дирихле ( $D_A$  – величина смещения ядра атома из центра тяжести его полиэдра Вороного-Дирихле,  $G_3$  – безразмерный второй момент инерции полиэдра Вороного-Дирихле, являющейся мерой равномерности окружения данного атома всеми другими атомами структуры,  $V_{\text{ВД}}$  – объем полиэдра Вороного-Дирихле) чувствительны к изменениям структуры, происходящим при фазовых переходах второго рода, а анализ температурных зависимостей указанных характеристик может использоваться при кристаллохимическом анализе фазовых переходов второго рода и выявлении критических точек на основе кристаллоструктурных данных.

Рассмотрены некоторые примеры применения характеристик полиэдров Вороного-Дирихле для анализа фазовых переходов. В частности, строение кристаллов и свойства манганитов семейства  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  детально изучаются в связи с обнаруженным у них эффектом колоссального магнитосопротивления и переходом из ферромагнитного состояния с металлической проводимостью в антиферромагнитное с температурой превращения металл-изолятор ( $T_{\text{M-I}}$ ), совпадающей с точкой Кюри ( $T_{\text{C}}$ ).



**Рисунок 1.** Зависимость от температуры объема полиэдра ВД атомов Mn (а) и  $G_3$  полиэдров ВД атомов Ca (б) в структуре  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ . Вертикальная пунктирная линия отвечает  $T_{\text{C}} = T_{\text{M-I}} = 240$  K.

На рис. 1 приведены значения  $V_{\text{ВД}}$  и  $G_3$  атомов Mn и Ca соответственно в структуре кристаллов  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ , изученных в интервале от 20 до 420 K [1] и имеющих  $T_{\text{C}} = T_{\text{M-I}} = 240$  K. Как видно из рисунка, на графиках имеется отчетливый излом или скачок именно при температуре, соответствующей точке Кюри.

Обсуждены особенности фазовых переходов в структурах  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ,  $\text{PrMnO}_3$ ,  $\text{CaFeO}_3$  и других.

### Литература

1. Radaelli P.G., Iannone G., Marezio M. et al. *Phys. Rev. B.*, 1997, 56(13), 8265.

# Роль ротационных искажений в формировании состояния дипольного льда и релаксорных свойств $\text{Vi}$ -содержащих пирохлоров

Таланов М.В.

*МФТИ, Физтех, Россия, 141701, Долгопрудный, Институтский пер., 9  
e-mail: mvtalanov@gmail.com*

На протяжении более столетия внимание специалистов в области физики конденсированного состояния и наук о материалах было сосредоточено на сопоставлении магнетизма и сегнетоэлектричества, выявляя аналогии в типах порядка, доменном строении и макроскопических откликах на внешние воздействия. Многие уникальные физические свойства магнетиков обусловлены эффектом фрустрации, которая может быть связана как с композиционным беспорядком (спиновые стекла), так и со спецификой геометрии кристаллической решетки (геометрическая фрустрация). Немагнитными аналогами спиновых стекол являются сегнетоэлектрики-релаксоры, которые демонстрируют рекордные диэлектрические и пьезоэлектрические характеристики. Однако до сих пор не было известно примеров сегнетоэлектрических или релаксорных материалов с явными проявлениями эффекта геометрической фрустрации.

В докладе сообщается о том, что монокристалл  $\text{Vi}_2\text{Ti}_2\text{O}_6\text{O}'$  с композиционно упорядоченной структурой пирохлора являются новым типом релаксорного материала – геометрически фрустрированным релаксором [1]. На основании результатов исследований кристаллической структуры, диэлектрических и пироэлектрических свойств, а также терагерцовой и инфракрасной спектроскопии было выявлено каноническое релаксорное поведение физических свойств, включая признаки неэргодичности, отсутствие спонтанных фазовых переходов на макроскопическом масштабе, специфическую диэлектрическую релаксацию. Кроме того, обнаружено уникальное состояние дипольного льда, возникающее из-за конкуренции параметров порядка, связанных с двумя взаимоисключающими типами вращений жестких тетраэдров  $\text{Vi}_4\text{O}'$ . Сосуществование этих структурных искажений не удовлетворяет локальным ограничениям симметрии, вызывая геометрическую фрустрацию и подавляя формирование дальнего порядка. Обнаруженный структурный механизм проявления геометрической фрустрации в  $\text{Vi}$ -содержащих пирохлорах открывает новые перспективы для создания диэлектрических материалов и исследования экзотических основных состояний в немагнитных средах.

## Литература

1. Talanov M.V., Avakyan L.A., Kozlov V.I., Ivanov S.A., Stash A.S., Zhukova E.S., Gorshunov B.P., Bush A.A. *Acta Materialia.*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120172>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-72-10022.*

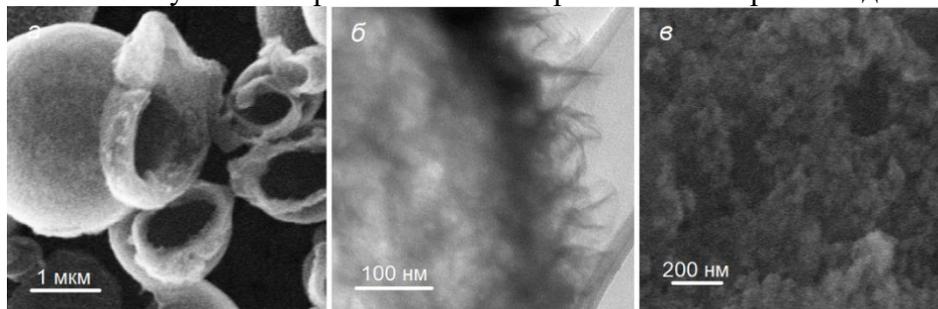
# Химические реакции на границе раздела воздух - раствор солей металлов и их использование при химической сборке наноразмерных материалов

Толстой В.П., Голубева А.А., Гулина Л.Б.  
Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: v.tolstoy@spbu.ru

Как отмечено в обзорах [1,2] при взаимодействии газообразного реагента с поверхностью водных растворов солей ряда переходных металлов на ней могут формироваться слои труднорастворимых соединений, которые имеют уникальную морфологию.

В докладе впервые анализируются условия образования труднорастворимых соединений на поверхности водного раствора смеси солей при нанесении на нее микрокапель раствора одного из реагентов. В частности, отмечается, что могут быть найдены такие условия взаимодействия, при которых на поверхности раствора образуются слои, состоящие из совокупности ориентированных открытых микрокапсул со стенками из труднорастворимого соединения [3,4] (Рис. 1а,б). Среди таких микрокапсул наиболее подробно излагаются условия получения микрокапсул со стенками из  $Mn_3O_4$  и оксидов ряда лантаноидов. Показано, что данные слои микрокапсул могут быть перенесены на поверхность планарных подложек и, таким образом, являться основой при создании широкого круга функциональных наноматериалов.

Наряду с этим отмечается, что при обработке поверхности раствора солей ряда металлов газообразным реагентами, например, аммиаком на ней могут формироваться нанослои труднорастворимых оксидов металлов с морфологией перфорированных наноллистов (Рис. 1в), которые также могут быть перенесены на поверхность планарных подложек.



**Рисунок 1.** СЭМ изображение микрокапсул  $Mn_3O_4$  (а), ПЭМ изображение фрагмента стенки микрокапсулы  $Mn_3O_4$  (б), СЭМ изображение перфорир. наноллиста  $Mn_3O_4$  (в).

В докладе рассматриваются особенности применения данных нано- и микроструктур при решении ряда практически важных задач.

## Литература

1. Толстой В.П., Гулина Л.Б., Мелешко А.А. *Успехи химии*, 2023, 92, RCR5071.
2. Gulina L.B., Tolstoy V.P., Solovov A.A., Gurenko V.E., Huang G., Mei Y., *Progr. in Nat. Sci.: Mater. Internat.*, 2020, 30 (3) 279.
3. Tolstoy V.P., Danilov D.V., Meleshko A.A., *Mendeleev Commun.*, 2024, 34, 430.
4. Tolstoy V.P., Meleshko A.A., Golubeva A.A., Bathischeva E.V., *Colloids Interfaces*, 2022, 6, 32.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-19-00566.

## Нерешенные вопросы химического материаловедения

Федоров П.П.

ИОФ РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

e-mail: ppfedorov@yandex.ru

До настоящего времени в области материаловедения имеется ряд закономерностей, которые подтверждены обширным экспериментальным материалом, но не имеют научного объяснения.

Согласно Садовскому и др. [1], в диапазоне масштабов:  $10^{-3}$ – $10^8$  м размеры кусков любого твердого материала (отдельности горных пород, размеры горной массы в карьерах, материал, разрушенный реологическим взрывом, измельченный торф, глобулы кварцевого стекла, величины тел Солнечной системы) не равновероятны. Преимущественные размеры образуют последовательность, приблизительно подчиняющуюся геометрической прогрессии:  $(Li + 1)/Li = k$ ;  $2 < k < 5$ ;  $k \approx 3.5$ . При этом квантуется и характерная частота упругих колебаний:  $f_i \approx 1/Li$ . Развитие методов «мягкой химии» и нанотехнологии расширило диапазон этой закономерности на несколько порядков в область малых величин [2].

Неклассический механизм роста кристаллов, рассматривающий образование и рост кристаллов как результат когерентного срастания малых частиц, уважаемой научной дисциплиной стал недавно [3,4]. В этой области остро чувствуется отсутствие теоретических концепций и моделей. Весьма загадочными выглядят процессы «обратного роста», когда ансамбли наночастиц ( $\sim 10^3$ ) объединяются в одно целое и постепенно формируют кристалл, причем упорядочивание начинается с поверхности, оставляя внутри полость [5].

Последовательные превращения в системе фторидов натрия-иттрия в процессах «холодного» синтеза неравновесной высокотемпературной кубической фазы в равновесную низкотемпературную гексагональную (превращение альфа-бета  $\text{NaRF}_4$ ) выглядит хорошей иллюстрацией правила ступеней Оствальда. Однако загадочной остается наследование кристаллографической ориентации наночастиц при учете полного структурного различия фаз, даже на уровне координационных полиэдров [6].

### Литература

1. Садовский М.А., Болховитинов Л.Г., Писаренко В.Ф. *Деформирование геофизической среды и сейсмический процесс*. М.: Наука. 1987.
2. Федоров П.П. *Материалы nano-, микро- оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение*. Саранск: Изд. МГУ. 2013. С.76-77.
3. Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. *Успехи химии*, 2014, 83(12), 1204-1222.
4. De Yoreo J.J., Gilbert P.U.P.A., Sommerdijk N.A.J.M., et.al. *Science*. 2015; 349(6247): aaa6760. <https://doi.org/10.1126/science.aaa6760>
5. Wuzong Zhou. *Crystals*. 2019; 9(1): 7 (16 pp). <https://doi.org/10.3390/cryst9010007>
6. Fedorov P.P. *Chem. Mat.* 2021, 33(10), 3859–3861.

## Особенности процесса азотирования биметаллической пары Zr-V

Чернявский А.С., Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Демин К.Ю., Шокодько А.В.,  
Солнцев К.А.

ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Москва, Россия  
e-mail: andreych\_01@mail.ru

Контролируемой нитридизацией металлических пар Zr-V синтезированы керамические нитридные образцы заданного состава и формы<sup>1</sup>. Установлены кинетические и вольтамперные зависимости взаимодействия металлических пар Zr-V с азотом. Для разных частей пары процесс азотирования характеризуется разными механизмами. Для чистых металлов формирование керамики близкой к стехиометрическому составу происходит через образование трех и двухслойных градиентных структур. Нитридизация области сая, содержащего твердый раствор Zr-V, определяется химическим сродством циркония и ванадия к азоту.

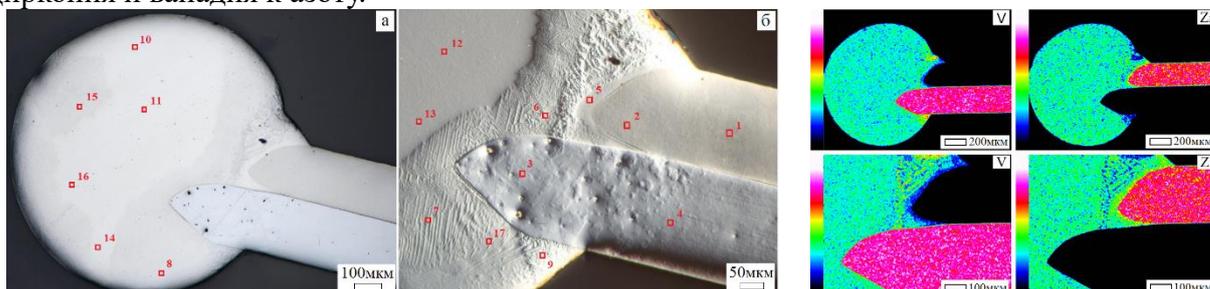


Рисунок 1. Оптическое изображение поверхности шлифа металлического сая и карта распределения концентраций элементов по поверхности образца.

Таблица 1 – Локальный элементный анализ в ат.%

№ Спектра	V	Zr
1	0,08	99,75
2	0,01	99,89
3	99,23	0,01
4	99,12	0,12
5	47,95	51,48
6	59,87	39,41
7	60,33	39,18
8	59,93	39,41
9	75,61	23,92
10	59,62	39,72
11	59,70	39,55
12	59,79	39,49
13	59,58	39,73
14	59,52	39,73
15	60,47	39,04
16	60,13	39,23
17	58,93	40,35

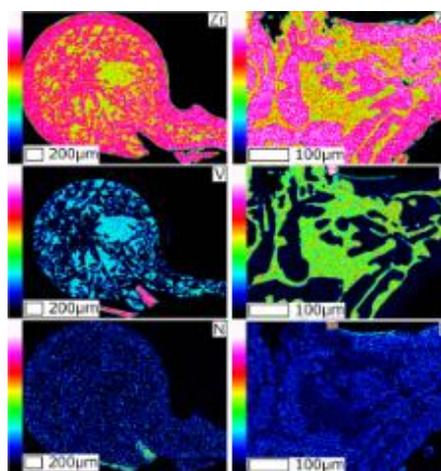


Рисунок 1. Карта распределения концентраций элементов по поверхности поперечного шлифа частично азотированного сая.

### Литература

1. Солнцев К. А., Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады академии наук, 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00324.

# Клатраты европия и родственные соединения: взаимосвязь структуры и магнитного порядка

Шевельков А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
e-mail: shev@inorg.chem.msu.ru

Среди редкоземельных элементов только европий отличается способностью с легкостью образовывать устойчивые соединения в степенях окисления +2 и +3. И если в оксидах, кислородных солях и галогенидах трехвалентный европий заметно более устойчив, то в соединениях с не очень электроотрицательными элементами заметно большую устойчивость демонстрирует  $\text{Eu}^{2+}$ . Степень окисления +2 характерна для европия, выполняющего функцию «гостя» в клатратных соединениях, каркас которых образован поздними переходными металлами и *p*-элементами [1].

В настоящей работе описываются особенности кристаллических структур клатратов и родственных соединений разных типов с гостевыми катионами  $\text{Eu}^{2+}$ , для которых характерно локализованное состояние  $4f^7$  электронов. В качестве основных примеров будут рассмотрены клатрат-I  $\text{Eu}_2\text{Ba}_6\text{Cu}_{30}\text{P}_{16}$ , клатрат-VII  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$  и клатратоподобное соединение  $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$  [2-4]. Будут обсуждены такие особенности кристаллической структуры, как взаимное расположение и динамика гостевых катионов, а также их взаимодействия с атомами клатратных решеток, рассмотрены особенности электронной структуры, а также показана взаимосвязь кристаллической и электронной структуры с характером магнитного упорядочения в этих фазах. Также обсуждается влияние природы переходного металла на характер взаимодействия спиновых систем катионов  $\text{Eu}^{2+}$ .

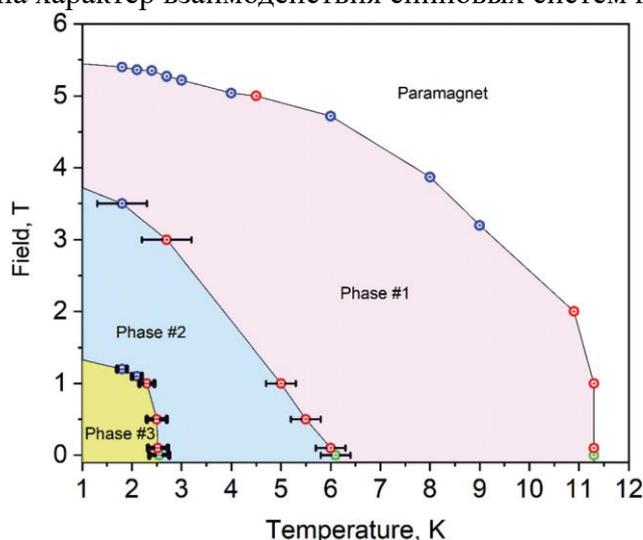


Рисунок 1. Магнитная фазовая диаграмма клатрата-VII  $\text{EuNi}_2\text{P}_4$

## Литература

1. Shevelkov A.V., Kovnir K.A. *Struct. Bond.*, 2011, 139, 97
2. Kovnir K.A., et al. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 10387
3. Plokhikh I.V., et al. *Inorg. Chem. Front.*, 2020, 7, 1115
4. Charkin D.O., et al. *Inorg. Chem.*, 2014, 53, 11173.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00006.

## **Синтез и высокотемпературные свойства смешанных и высокоэнтропийных карбидов**

Шейндлин М.А., Бгашева Т.В., Булава А.С., Васин А.А., Петухов С.В.,  
Тарасова М.В., Фролов А.М.

*Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, д.13,  
стр.2*

*e-mail: sheindlin@yandex.ru*

Интерес к синтезу и свойствам смешанных (двойных) карбидов и высокоэнтропийных – эквимолярных смесей четырех и более индивидуальных карбидов, обусловлен поиском сверхвысокотемпературных (УНТС) материалов которые, как ожидается, могут обладать уникальным набором свойств. Синтез таких материалов, при условии достижения их однофазности, высокой плотности (более 95%) и минимальных примесей, прежде всего, кислорода, является непростой задачей. Речь идет, прежде всего, о системах, состоящих из карбидов металлов IV и V групп. Второй вопрос заключается в том, чтобы получить данные о свойствах этих синтезированных материалах, причем в области экстремально высоких температур. Это температуры, приближающиеся к 4000 К – диапазону, где отсутствуют методы и аппаратура для их исследования.

Настоящая работа, выполненная в ОИВТ РАН в 2023-2024 гг, затрагивает вышеперечисленные задачи. В докладе приводятся данные по условиям плавления в системе ZrC-TaC: экспериментально определены параметры линий солидуса и ликвидуса размах температур которых достигает 200 К в отличие от расчетных 50 К (А.И. Гусев, УФН, Том 170, No 1, 2000 г, с.3-40). Выполнен синтез высокоэнтропийных карбидов (HfTaNbZr)C и (HfTaTiNbZr)C методом карботермического восстановления из смеси соответствующих оксидов с последующим компактированием в печи «искрового плазменного спекания» до получения относительной плотности около 98%. С помощью специально разработанной аппаратуры для комплексного исследования теплофизических свойств определены условия плавления (солидуса и ликвидуса), при этом температура солидуса составила около 4000 К. В докладе приводятся полученные экспериментальные данные по их теплоемкости, тепловому расширению и теплопроводности при температурах более 3000 К. Кроме того, приводятся данные о поведении излучательной способности указанных материалов в окрестности температуры плавления как в твердом, так и в жидком состоянии.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ГК Росатом.*

# Пирохлороподобные твердые растворы системы Y-Fe-Mg(Ca)-Ta-O со свойствами скошенных антиферромагнетиков с $T_N > 300$ К

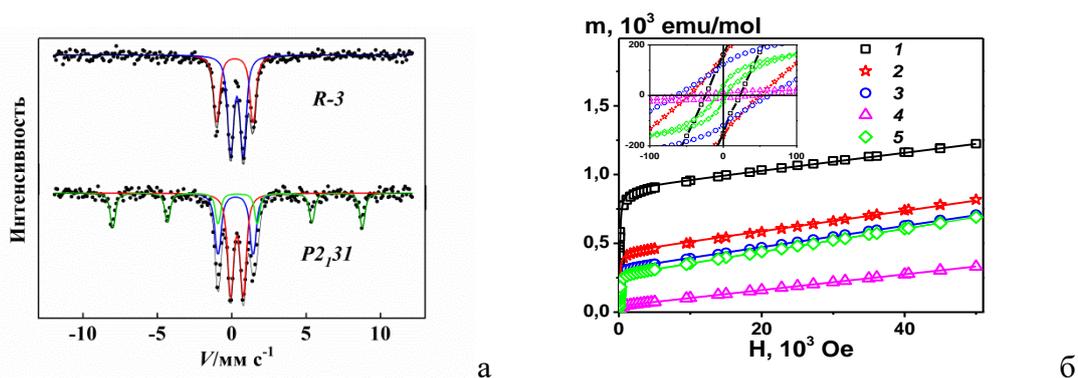
Эллерт О.Г., Егорышева А.В., Кирдянкин Д.И., Попова Е.Ф.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

e-mail: oellert@yandex.ru

Стремительный рост числа публикаций, связанных с антиферромагнитной спинтроникой, показывает, что за последние несколько десятилетий коллинеарные и скошенные (canted) антиферромагнетики (АФМ) стали перспективными функциональными материалами. Использование скошенных АФМ с взаимодействием Дзялошинского-Мория (ДМ), в которых существует некомпенсированный наклонный момент, индуцируемый внешним магнитным полем или полем ДМ, открывает новые способы генерирования и обнаружения спиновых токов.

Мы показали, что образование твердых растворов при вхождении в кристаллическую решетку  $Y_2FeTaO_7$  атомов Fe, Mg или Ca сопровождается ромбоэдрическим искажением пирохлороподобной структуры и переходом от пр.гр.  $R\bar{3}$  к пр. гр.  $P3_121$ . В отличие от  $Y_2FeTaO_7$ , где железо и тантал распределены по 2 неэквивалентным кристаллографическим позициям, в твердых растворах, независимо от их состава, появляется третья позиция. В Мессбауэровских спектрах этой позиции при комнатной температуре отвечает секстет, указывающий на упорядочение в магнитной подрешетке (Рис. 1а). Для всех твердых растворов Y-Fe-Mg(Ca)-Ta-O зарегистрировано явление слабого ферромагнетизма при  $T = 300$  К. Магнитное поведение этих твердых растворов характерно для скошенных антиферромагнетиков: быстрое намагничивание в малых полях, гистерезисы при температурах 300 и 2.3 К, небольшие значения остаточной намагниченности, линейный АФМ вклад с увеличением поля (Рис. 1б). В каждом из них наблюдаются 2 магнитных фазовых перехода: ферромагнитный переход  $T_N > 300$  К и переход, связанный со спиновой переориентацией в области температур от 130 ÷ 268 К. Конкуренция АФМ и ФМ взаимодействий наблюдается вплоть до самых низких температур измерений. При увеличении количества железа в образцах при  $T \sim 4.3$  К регистрируются переходы в спиновое стекло.



**Рисунок 1.** (а) Мессбауэровский спектр  $Y_2FeTaO_7$  (верхний) и  $Y_{1.8}Fe_{1.2}TaO_7$  (нижний) при 300 К. (б) Полевые зависимости намагниченности при 300 К: 1- $Y_2Mg_{0.3}Fe_{0.7}TaO_7$ , 2- $Y_{1.85}Mg_{0.15}FeTaO_7$ , 3- $Y_{1.85}Mg_{0.15}Fe_{0.925}Ta_{1.075}O_7$ , 4- $Y_2Mg_{0.3}Fe_{0.55}Ta_{1.15}O_7$ , 5- $Y_{1.975}Ca_{0.025}FeTaO_7$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ 22-23-00365. Авторы благодарят ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

# **Аннотации к школе-конференции**



## **Методы интенсификации процессов синтеза функциональных материалов в жидкой фазе и сопутствующих процессов**

Абиев Р.Ш.<sup>1,2</sup>

*1 - СПбГТИ(ТУ), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26*

*2 - ИХС РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Тифлисская ул., 3/6*

*e-mail: rufat.abiev@gmail.com*

Проанализировано современное состояние и перспективы микрореакторного синтеза функциональных материалов в жидкой фазе – в одно- и двухфазных потоках.

Продемонстрированы преимущества микрореакторного синтеза: высокое качество микросмешения в объеме менее 0,5 мл, что обеспечивает получение наночастиц без примесей (по составу), стехиометрическое соотношение атомов в продукте, ограничение роста агломератов за счет короткого времени пребывания (порядка нескольких миллисекунд). Переход к промышленному масштабу обусловлен довольно высокой производительностью единичного микрореактора (до 10 м<sup>3</sup>/сут по суспензии, до 200-300 кг/сут по твердой фазе). Обсуждаются возможности непрерывного осуществления сопутствующих процессов – гидротермальной обработки, сепарации частиц от жидкой фазы и сушки.

## **Термокристаллохимия и метод терморентгенографии моно-и поликристаллов: термическое расширение и фазовые переходы**

Бубнова Р.С.

*ИХС РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Тифлисская ул., 3/6  
e-mail: rimma\_bubnova@mail.ru*

С первых же шагов развития рентгендифракционных методов около века назад делались попытки изучения кристаллического вещества этими методами в условиях низких и высоких температур. Так возник метод терморентгенографии, целью которого является изучение термического поведения вещества. Используя дифракционные данные, полученные в переменных термодинамических условиях (температура, давление, химический состав), можно исследовать протекающие в веществе фазовые и химические превращения, эволюцию структурных параметров, рассчитывать тензор термического расширения, барического сжатия, композиционных (химических) деформаций, что в результате должно приводить к установлению основных закономерностей формирования структуры вещества, выявлению корреляций «химический состав — кристаллическая структура — физические и химические свойства» веществ и построению фазовых диаграмм.

Особое внимание в докладе будет уделено термическому расширению и его атомной природе – одному из основных и вездесущих физических свойств веществ, не случайно гениальный ученый Е.С. Федоров (1910) писал еще до открытия дифракции рентгеновских лучей и первых расшифровок кристаллической структуры: «Прежде всего успеха в направлении более глубокого понимания связи физических явлений в кристаллах с их структурой следует ожидать от изучения явления термического расширения». Что же послужило причиной безошибочного выделения термического расширения из физических свойств кристаллов для выявления его связи с атомным строением последних? Ответы на эти вопросы будут даны в лекции и на практикуме по терморентгенографии.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317).

## **Экспериментальные методы определения термодинамических свойств высокотемпературных материалов**

Гавричев К.С.

*ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 31*

*e-mail: gavrigh@igic.ras.ru*

В докладе будут кратко обсуждены основные методы изучения физико-химических свойств вещества и необходимость знания фазовых диаграмм. Показана важность термодинамических исследований высокотемпературных материалов в широком температурном диапазоне. Будут изложены способы определения общих молярных величины с помощью различных калориметрических методов, которые позволяют оценить величины при определенных условиях (температуре и давлении), а также их температурные зависимости. Будет описано определение парциальных молярных величин с помощью методов газового равновесия, измерений давления пара с использованием Кнудсеновской тензиметрии. Будут кратко рассказаны возможности метода ЭДС. Будут изложены особенности термодинамики соединений лантаноидов. В заключение будет уделено внимание проблемам определения термодинамических свойств керамических веществ.

## **Методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей для диагностики структуры и функциональных свойств наноматериалов**

Копица Г.П.<sup>1,2</sup>

*1 - Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, Россия*

*2 - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: kopitsa\_gp@pnpi.nrcki.ru*

На сегодняшний день важнейшей задачей современного материаловедения является создание массивов наночастиц с контролируемыми свойствами и размерностью. В целом ряде случаев пространственное упорядочение наночастиц является принципиально важным для получения новых свойств. Разработка, усовершенствование и использование уже существующих методов исследования таких наноструктур и наноматериалов является важной компонентой всего цикла: от синтеза и аттестации материалов в лаборатории до их промышленного производства. Рассеяние нейтронного, рентгеновского и синхротронного излучений стандартно используется как метод изучения структурных особенностей материалов. Наномасштабные структуры реального пространства конвертируются в дифракционные максимумы пространства Фурье с характерными малыми переданными импульсами. Таким образом, кривая малоуглового рассеяния нейтронов или синхротронного излучения является фурье-образом нанообъекта или наноструктуры. Поэтому постоянное совершенствование и активное использование метода малоуглового рассеяния на сегодняшний день является актуальным.

В настоящем докладе представлены возможности методов МУРН и МУРР на примерах исследования структуры неорганических, органических и органо-неорганических композитных наноматериалов.

## **Возможности спектроскопии ядерного гамма резонанса в исследовании функциональных материалов**

Семенов В.Г.

*СПбГУ, 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9  
e-mail: val\_sem@mail.ru*

Доклад посвящен применению спектроскопии ядерного гамма резонанса для исследования таких современных материалов. Первая часть доклада представляет собой краткий обзор основных сведений об особенностях метода. Во второй части доклада рассматриваются возможности метода на примерах исследования магнитных свойств вещества. Представлены результаты исследования по изменению магнитных свойств при переходе от обычных материалов к наносистемам. Продемонстрированы возможности метода в исследовании таких важных с прикладной точки зрения структур как: многослойные синтетические наноструктуры (сверхрешетки); перовскитоподобные кристаллические структуры, обладающие свойствами мультиферроиков; магнитные наночастицы для биомедицинских применений. Третья часть доклада посвящена применению синхротронного излучения по возбуждению ядерных резонансных уровней и применению этого излучения для исследования магнитных свойств материалов.



## **Секция 1**

# **Синтез соединений и механизмы реакций**



# Влияние УФ и СВЧ излучения на структурообразование оксигидроксида циркония

Авдин В.В., Куваева А.О.

ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ), Россия, 454080, Челябинск, пр-кт. Ленина, 76  
e-mail: avdinvv@susu.ru

Влияние УФ и СВЧ излучения на формирование оксигидроксида циркония, полученного золь-гель методом, изучено путём сравнения термического поведения и рентгенофазовых характеристик воздушно-сухих образцов оксигидроксида циркония, не подвергшихся облучению при синтезе (обозначение на рисунке W) и облученных ультрафиолетом (U) или СВЧ излучением: с хаотической поляризацией электромагнитных волн (S0), линейной поляризацией (S1) и моночастотой без модуляции (S2) с мощностью, близкой к излучению Солнца. Облучение значительно сказывается на ряде следующих параметров: количество стадий термолитиза, положение максимумов и профиль термоаналитических кривых, количество воды и углекислого газа, размер ОКР, соотношение долей тетрагональной и моноклинной фаз  $ZrO_2$  при различных температурах (рис. 1). Действие ультрафиолета связано с разрывом связей O–H [1]. При облучении СВЧ происходит резонансное поглощение энергии кластерами воды [2], в зависимости от частоты и поляризации, приводящее, по-видимому к разрушению гидратных оболочек золевых частиц, что изменяет направление процессов структурообразования. Таким образом, применение электромагнитного излучения малой мощности открывает перспективы управления процессами структурообразования оксигидроксидных материалов.

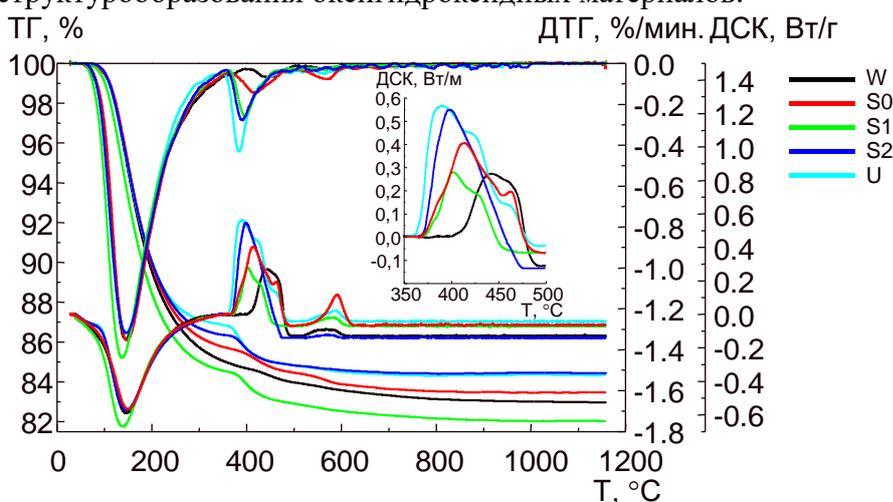


Рисунок 1. Термоаналитические кривые облучённых образцов

## Литература

1. Химическая энциклопедия: в 5 т., Т. 1. М.: Сов. энцикл., 1988. С. 402
2. Орлов К.Е., Толмачёв Е.М. VI Межд. мол. науч. конф. 70-летия Физ.-техн. инст. УрФУ, 2019, Екатеринбург, С. 234–242.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на базе ФГАОУ ВО «ЮУрГУ (НИУ)» (соглашение №075-15-2022-1135 от 01.07.2022 г.).

## Формирование материалов на основе $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ со структурой двойного перовскита

Аверкиев Д.Д.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5  
e-mail: swnesli2019@gmail.com*

Двойные перовскиты, имеющие общую формулой  $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ , с ионами  $d$ -элементов в октаэдрических позициях (В, В') хорошо известны своими электронными, транспортными и магнитными свойствами. Одним из востребованных соединений со структурой двойного перовскита в настоящее время представляется  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ . Интерес к этому соединению обусловлен высокими значениями связанных друг с другом магнитных и электрофизических свойств, благодаря которым оно считается перспективным для применения в спинтронике. Кроме того,  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  активно изучается и с точки зрения использования материалов на основе этого соединения в фотовольтаике.

Известно, что от температуры синтеза может в значительной степени зависеть степень упорядочения элементов при распределении их по разным позициям в кристаллах. Кроме того, упорядоченность катионов  $d$ -элементов в октаэдрических позициях  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  зависит и от метода получения. Большое влияние на свойства материалов может оказывать размер частиц и кристаллитов формирующих их фаз, особенно при переходе в наноразмерный диапазон их значений. Одним из перспективных методов синтеза сложных оксидов в виде наночастиц является метод глицин-нитратного горения.

В работе представлены результаты исследования процесса формирования нанокристаллического двойного перовскита переменного состава  $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_{2x}\text{O}_6$  и  $\text{La}_{2-2x}\text{Eu}_{2x}\text{NiMnO}_6$  в условиях глицин-нитратного горения.

Номинальное содержание железа, вводимого в систему, рассчитывалось из предположения равномерного замещения атомов  $d$ -элементов в октаэдрических позициях никеля и марганца –  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_6$ , где значение  $x = 0 \div 1$  (шаг 0.2).

Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включавшем рентгенофлуоресцентный анализ, исследования методом порошковой рентгеновской дифракции, сканирующую электронную микроскопию, мессбауэровскую спектроскопию.

Показано, что методом глицин-нитратного горения без дополнительной термообработки могут быть получены нанокристаллические фазы переменного состава на основе двойного перовскита  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$  с орторомбической структурой. Размер кристаллитов формируемых фаз растёт с увеличением количества допанта в системе. Показано, что ионы железа преимущественно занимают октаэдрические позиции марганца и стабилизируют никель и марганец в состояниях  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ . Тогда как попытка замещения La на Eu приводит к разрушению структуры двойного перовскита и формированию многофазной системы.

*Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за помощь в исследованиях методом рентгеновской дифракции. А также О.В. Альмяшевой за обсуждение результатов и помощь в их трактовке.*

## Образование квантовых точек на основе хитозана в условиях гидротермального синтеза

Акамова Е.В.<sup>1,2</sup>, Миленькая Е.А.<sup>1,2</sup>, Мясникова В.С.<sup>1</sup>, Петрушенко И.К.<sup>1</sup>

1 - ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», Иркутск, Россия

2 - ФГБОУ ВО «ИГУ», Иркутск, Россия

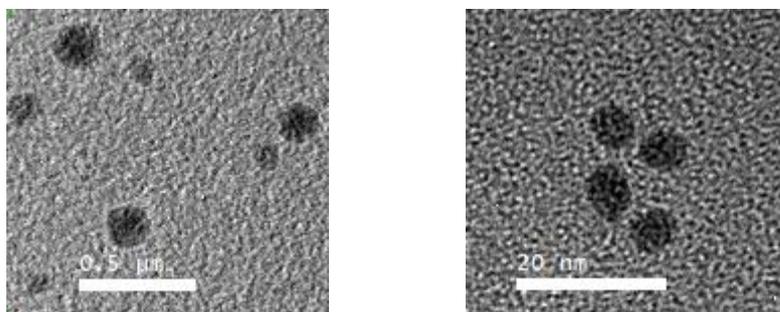
e-mail: ibm-95@mail.ru

Быстрое развитие медицины и фармацевтической промышленности создало потребность в новых биоматериалах с улучшенными свойствами, такими как биосовместимость, растворимость в воде, а также высокую химическую стабильность. В данном исследовании описан способ получения новых типов углеродных квантовых точек (КТ) на основе хитозана (ХТЗ), известным своей биосовместимостью, низкой токсичностью и дешевизной. Синтез КТ был осуществлен путем гидротермального синтеза (ГТС) в различных условиях. Полученные КТ были охарактеризованы спектроскопическими методами анализа, доказательство получения наноразмерных точек было проведено методом электронной микроскопии.

Методика ГТС включает в себя повышенную температуру и давление. Одним из условий успешного проведения синтеза является гомогенизация исходного раствора с помощью ультразвука. Для проведения эксперимента были выдержаны следующие временные интервалы: 1, 3, 5, 7, 18, 24 и 48 часов после начала ГТС. Полученные растворы центрифугировались и фильтровались для дальнейшего анализа.

Для подтверждения осуществления карбонизации ХТЗ, была использована ИК-спектроскопия. ИК-спектры, модифицированного ХТЗ отличаются от спектра чистого ХТЗ, что подтверждает трансформацию полимера в углеродные квантовые точки. Можно заметить исчезновение полос, типичных для структуры цепи хитозана, идущих от пиранозных колец и гликозидных связей. В то же время появились некоторые новые полосы, относящиеся к ароматическим структурам  $1508\text{ см}^{-1}$ . С другой стороны, полосы, типичные для гидроксильных групп, все еще присутствуют  $3386\text{ см}^{-1}$ , а также полосы, исходящие от  $-\text{CH}_2-$  групп  $2923$  и  $2854\text{ см}^{-1}$ . В спектрах также присутствуют полосы, характерные для  $\text{CO}_2$  при высоких температурах  $2374$ ,  $2350$ ,  $2320\text{ см}^{-1}$ . Присутствие вышеупомянутых функциональных групп полярной природы ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ) отвечает за растворимость в воде углеродных КТ.

Размеры КТ могут варьироваться в зависимости от условий синтеза, при продолжительности реакции 18 часов образуются наночастицы размером около 250 нм, а при увеличении времени реакции частицы уменьшаются до размера КТ (около 10 нм) (Рисунок 1), и проявляют люминесцентные свойства ( $\lambda_{\text{em}} = 420\text{-}450\text{ нм}$ ).



**Рисунок 1.** Снимки ПЭМ получаемых частиц.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научно-образовательного центра «Байкал» (грант № FZZS-2024-0002).*

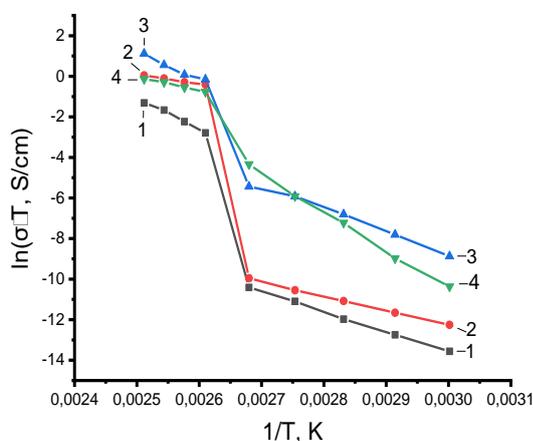
## Гомогенное и гетерогенное допирование эвтектики $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$

Амиров А.М., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Ахмедов М.А., Атаев М.Б.  
ДФИЦ РАН, Россия, 367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 45  
e-mail: aamirov@mail.ru

Солевые смеси находят широкое применение в качестве электролитов в высокотемпературных химических источниках тока [1], в солнечной энергетике [2], для синтеза твердых композитных электролитов состава «соль-оксид» [3] и др.

Цель настоящей работы – изучение влияния добавок перхлората лития  $\text{LiClO}_4$  и различных наноразмерных оксидов на нитратную эвтектику  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$  методами дифференциальной сканирующей калориметрии, колебательной спектроскопии, рентгенофазового анализа и измерения электропроводности.

Представленные данные на рис. 1 для эвтектики  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$  (LKN) и тройных солевых систем  $(1-x)(\text{LKN})\text{--}x\text{LiClO}_4$  характеризуются скачкообразным ростом удельной ионной проводимости (УИП) при температурах выше  $\sim 393$  К.



**Рисунок 1.** Температурная зависимость УИП эвтектики LKN (1) и тройных солевых систем:  $0.9(\text{LKN})\text{--}0.1\text{LiClO}_4$  (2),  $0.8(\text{LKN})\text{--}0.2\text{LiClO}_4$  (3) и  $0.7(\text{LKN})\text{--}0.3\text{LiClO}_4$  (4)

С увеличением содержания  $\text{LiClO}_4$  в исходной смеси солей уменьшается пик плавления  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$  (по данным ДСК). Для состава с исходным содержанием  $0,5\text{LiClO}_4$  не регистрируется фазовый переход эвтектики  $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3$ , что связано с протеканием реакции обмена  $\text{KNO}_3 + \text{LiClO}_4 = \text{KClO}_4 + \text{LiNO}_3$ . Данный вывод подтверждается и по спектрам комбинационного рассеяния, из которых следует, что при добавке 0.5 мольной доли  $\text{LiClO}_4$  полностью исчезает пик  $\nu_1(\text{KNO}_3)$  и наблюдается пик  $\nu_1(\text{KClO}_4)$ .

Межионные взаимодействия в солевых системах, приводящие к изменениям локальной симметрии  $\text{NO}_3^-$ -иона, отражаются на их транспортных и термодинамических свойствах.

### Литература

1. Liu H., Zhang X., He S., et al. *Materials Today*, 2022, 60, 128.
2. Coscia K., Nelle S., Elliott T., et al. *J. Sol. Energy Eng.*, 2013, 135 (3), 034506.
3. Gafurov M.M., Rabadanov K.S., Ataev M.B., et al. *Spectrochimica Acta*, 2021, 257, 119765

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДФИЦ РАН.

# Влияние двойного химического замещения ионами $\text{Sc}^{3+}/\text{In}^{3+}$ на кристаллическую структуру и магнитные свойства $\text{Ni}/\text{Co}$ -ферритов со структурой типа шпинели

Астапович К.А., Зубарь Т.И., Труханов А.В.

Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь  
e-mail: ks-sd@mail.ru

**Введение.** Никель-кобальтовые ферриты со структурой шпинели ( $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) благодаря корреляции состава и физико-химических свойств являются не только интересными модельными объектами, но и находят широкое применение на практике. Частичное замещение ионов  $\text{Fe}^{3+}$  редкоземельными ионами ( $\text{RE}^{3+}$ ) в  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  приводит к структурным искажениям кристаллической решетки и изменению особенностей обменных взаимодействий в цепочках Fe-O-Fe. Это приводит к изменению физико-химических свойств. В данной работе было изучено влияние двойного замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ионами  $\text{Sc}^{3+}/\text{In}^{3+}$  в наноразмерных  $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_x\text{In}_x\text{O}_4$  (далее - CNF) на их структурные параметры и магнитные свойства.

**Методы исследования.** Наноразмерные образцы  $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_x\text{In}_x\text{O}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,1$ ) были синтезированы золь-гель методом. Структурные особенности исследованы методом рентгеновской дифракции (XRD, в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Магнитные параметры были определены методом вибрационной магнитометрии или VSM (в диапазоне до 7 Тл при 10 и 300 К).

**Результаты и их обсуждение.** По данным XRD установлено, что все образцы характеризовались однофазным составом со структурой феррит-шпинели (SG: Fd-3m). Показано, что параметр элементарной ячейки увеличивался от 8,3409 до 8,3797 Å с ростом степени замещения (x) от 0,0 до 0,1. Это можно объяснить различием ионных радиусов  $\text{Sc}^{3+}/\text{In}^{3+}$  (0,88 Å и 0,94 Å соответственно) и  $\text{Fe}^{3+}$  (0,79 Å). По данным SEM установлено, что средний размер зерен для всех образцов был в диапазоне 33-68 нм. Прямой корреляционной зависимости концентрации  $\text{RE}^{3+}$  и среднего размера зерна не установлено. Методом VSM проведены исследования полевых зависимостей удельной намагниченности при 10 и 300 К. Показано, что значения намагниченности насыщения ( $M_s$ ) увеличиваются до  $x = 0,04$ . Это объясняется тем, что ионы  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$  предпочитают размещаться в тетраэдрических узлах (А-позиция), что способствует уменьшению магнитного момента А-позиций и, следовательно, увеличению общего магнитного момента системы. Для составов с  $x > 0,04$  значения  $M_s$  уменьшаются. Это обусловлено тем, что часть ионов  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{In}^{3+}$  при увеличении концентрации распределяются в октаэдрические узлы (В-позиция), вызывая уменьшение магнитного момента В-позиций. Это приводит к снижению общего магнитного момента всей системы. Так же одной из возможных причин уменьшения  $M_s$  с ростом концентрации  $\text{RE}^{3+}$  может быть незначительное отклонение от строгой коллинеарности в направлении векторов магнитных моментов двух магнитных подрешеток при фрустрации магнитной структуры.

**Выводы.** На модельных наноразмерных объектах  $\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{Fe}_{2-2x}\text{Sc}_x\text{In}_x\text{O}_4$  ( $0,0 \leq x \leq 0,1$ ), синтезированных золь-гель методом, проведены исследования корреляции химического состава, структурных характеристик и магнитных свойств в условиях двойного химического замещения редкоземельными ионами ( $\text{Sc}^{3+}/\text{In}^{3+}$ ). Показано, что образцы являются однофазными. Рост концентрации ионов-заместителей приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки, что объясняется влиянием размерного фактора ионов  $\text{Sc}^{3+}/\text{In}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Зависимости среднего размера зерна от химического состава не выявлено. Показано нелинейное изменение магнитных параметров (в частности намагниченности насыщения) при увеличении концентрации заместителей, что объяснено особенностями распределения  $\text{Sc}^{3+}/\text{In}^{3+}$  по А- и В-позициям и возможным отклонением от строгой коллинеарности векторов магнитных моментов двух подрешеток.

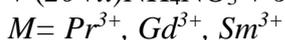
# Синтез и свойства нанокристаллического гидроксиапатита, допированного редкоземельными элементами - Pr, Sm, Gd

Ахмадуллина Д.Р., Чиканова Е.С., Теплякова Т.О., Нарзуллоев У.У., Штанский Д.В.

Университет науки и технологии МИСИС, Москва, Россия  
e-mail: dasha2879@mail.ru

В последнее время материалы на основе гидроксиапатита, допированного редкоземельными элементами (РЗЭ), привлекают особое внимание в области биомедицинского применения [1]. Введение этих добавок позволяет достичь оптимизированных показателей восстановления костей – повышаются биосовместимость, ангио- и остеогенез, антибактериальные свойства. Исходя из этого, на сегодняшний день, синтез и исследование подобных структур представляет интерес и сохраняет свою актуальность.

В настоящей работе осуществлен синтез нанокристаллического гидроксиапатита, содопированного  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Gd}^{3+}$ - $\text{Sm}^{3+}$ . Порошки замещенного гидроксиапатита получали по реакции осаждения (1) из водных растворов нитратов кальция, РЗЭ и гидрофосфата аммония.



Массы солей РЗЭ рассчитывались исходя из предполагаемого суммарного замещения 6, 9 и 12%. Условия синтеза порошков – температура 70°C, pH=11, сушка 100°C, прокаливание 800°C в течение 1 часа. Полученная твердая фаза проанализирована методами СЭМ, ЭДС, ИК-Фурье спектроскопии, РФА.

В результате работы на ИК-спектрах осадков наблюдаются полосы, характерные для валентных и деформационных колебаний фосфатных, карбонатных групп и колебаний воды в структуре. По данным РФА установлено, что полученные порошки представлены фазой гидроксиапатита гексагональной сингонии, собственные фазы РЗЭ не обнаружены. С увеличением концентрации вводимых добавок наблюдается изменение в кристаллической структуре, изменяются межплоскостные расстояния, параметры  $a$  и  $c$ , объем элементарной ячейки. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (рис. 1) отмечено уменьшение отношения Ca/P, что подтверждает катионное замещение в позициях  $\text{Ca}^{2+}$ .

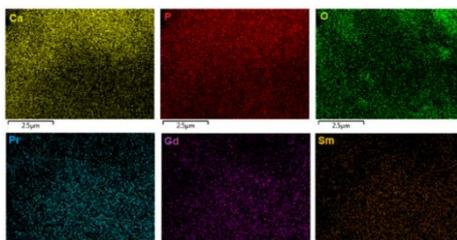


Рисунок 1. Карта ЭДС элементов в образце гидроксиапатита, допированного Pr-Sm-Gd 9%

## Литература

1. Suha Q. Al-Shahrabalee Hussein Alaa Jaber. Bioinorganic Preparation of Hydroxyapatite and Rare Earth Substituted Hydroxyapatite for Biomaterials Applications. Bioinorg Chem Appl. 2023

# Синтез и исследование нового молибдата лантана-иттрия со структурой типа $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Бережная Т.С., Чебышев К.А.

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия  
e-mail: t-novik@internet.ru

Соединения со структурой флюорита проявляют широкий спектр функциональных свойств, благодаря чему их получение представляет фундаментальный и практический интерес. В настоящей работе впервые сообщается о получении флюоритоподобной фазы в системе  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ . Твердофазным синтезом при прокаливании стехиометрической смеси исходных оксидов при  $1250^\circ\text{C}$  получены образцы системы  $\text{La}_{5-x}\text{Y}_x\text{Mo}_{3-y}\text{O}_{16.5-3y}$ . Методом рентгенофазового анализа установлено образование однофазного образца состава  $\text{La}_3\text{Y}_2\text{Mo}_{2.625}\text{O}_{15.75}$ , на дифрактограмме которого наблюдаются рефлексы слабой интенсивности (рис. 1), которые свидетельствуют о формировании сверхструктуры типа  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , несмотря на меньшее содержание молибдена.

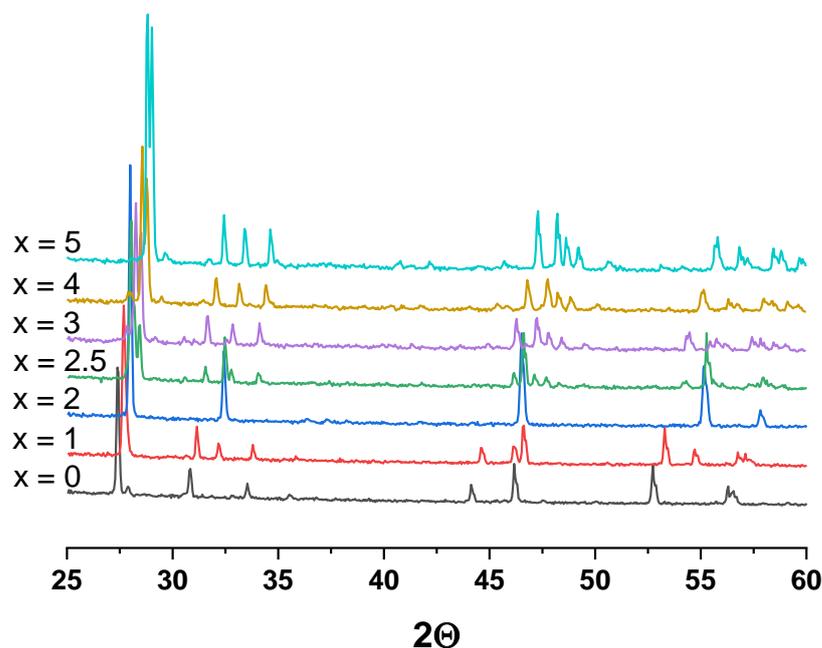


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов разреза  $\text{La}_{5-x}\text{Y}_x\text{Mo}_{2.625}\text{O}_{15.75}$  после прокаливании при  $1250^\circ\text{C}$ .

Однофазный состав  $\text{La}_3\text{Y}_2\text{Mo}_{2.625}\text{O}_{15.75}$  также получен золь-гель методом для последующего спекания и получения плотной керамики. Применение растворного метода синтеза позволило достичь относительной плотности керамических образцов в 96 %, которые были использованы для измерений методом импедансной спектроскопии. Также кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда по данным рентгеновской дифракции.

## Получение и исследование пленочных материалов для современных устройств оптики и электроники на основе VO<sub>2</sub>

Бойцова О.В.

МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: boytsova@gmail.com

Диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) претерпевает обратимый фазовый переход металл-диэлектрик (М-Д) при 68°C: между изолирующим моноклинным VO<sub>2</sub> (M1) с высокой ТГц и ИК-прозрачностью и металлической рутильной фазой VO<sub>2</sub> (R) с сильным поглощением и отражением ИК и ТГц волн. Этот сверхбыстрый (<80 фс) фазовый переход также включает резкие изменения электрического сопротивления и может быть вызван различными типами инициаторов, включая термическое нагревание, возбуждение электрическим током, световое облучение и механическое напряжение. Уникальная комбинация свойств делает пленки на основе VO<sub>2</sub> перспективными материалами для применения в ИК и ТГц модуляторах, переключателях, перестраиваемых поглотителях, фотонных кристаллах, метаматериалах и др. В настоящее время известно множество способов синтеза пленок диоксида ванадия.

В работе показаны приемы управления морфологией, электрическими и оптическими свойствами пленок VO<sub>2</sub> с помощью ориентации носителя в гидротермальных условиях. Полученные в результате гидротермального синтеза в сочетании с термообработкой эпитаксиальные и ориентированные пленки демонстрируют изменение сопротивления на 4 порядка в температурном интервале 60-70°C. Установлены последовательности изменения величин перехода и температуры перехода в ряду ориентации сапфировых подложек

Анизотропия в распределении кристаллитов на поверхности подложек М- и А-сапфира находит отражение в анизотропии электрических свойств пленок, полученных на таких подложках. В то же время для образца на С-сапфире такой зависимости от угла нет. Показано, что пленки диоксида ванадия выдерживают более 10<sup>8</sup> циклов переключения, это является рекордом для пленок, полученных на сапфире различной ориентации.

Материалы на всех типах подложек чувствительны к ТГц излучению в режиме пропускания в диапазоне 0.25-2.25 ТГц. Для каждой ориентации подложки спектр пропускания имеет свой характерный и сложный вид. Однако, общая интенсивность излучения, проходящая через образец в каждом случае, зависит от его температуры и имеет такой же вид петли гистерезиса, как и в случае измерения электрических свойств. Стоит отметить высокую амплитуду изменения интенсивности ТГц-сигнала в случае пленок VO<sub>2</sub> на С-сапфире (более 20 раз). Это является весьма высоким показателем и дает возможность использовать разрабатываемый подход к изготовлению высокочувствительных оптических элементов.

### Литература

1. Makarevich A. M. et al, *Journal of Alloys and Compounds* 2021. 853, 157214 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157214>)
2. Ivanov A.V. et al, *Ceramics International*, 2024. 50 (7) 10427-10435 (<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.355>)

# Особенности формирования слоистых сульфидно-гидроксидных материалов различного состава в гидротермальных условиях

Борисов Р.В.<sup>1,2</sup>, Лихацкий М.Н.<sup>1</sup>, Карпов Д.В.<sup>1,2</sup>

1 - ИХХТ СО РАН, Красноярск, Россия

2 - СФУ, Красноярск, Россия

e-mail: roma\_boris@list.ru

В работе рассмотрены вопросы синтеза двумерных слоистых материалов, аналогов природных минералов валлериита и точилинита [1-3]. Такие материалы сформированы чередующимися двумерными слоями сульфидов железа и(или) меди и гидроксидов магния и алюминия. Изучено влияние исходного мольного соотношения, продолжительности и температуры гидротермальной обработки, введения допирующих элементов. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии с рентноспектральным микроанализом, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, методами поглощения рентгеновских лучей. Оптимизация условий синтеза сводилась к получению образцов, представленных одной кристаллической фазой. Установлено, что значимым фактором получения однофазных образцов, помимо температуры и продолжительности гидротермальной обработки, является введение избытка сульфид-иона [2]. Процесс образования фазы валлериита протекает через формирование ряда промежуточных продуктов: эрдита ( $\text{NaFeS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), хейкокита ( $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$ ), халькопирита ( $\text{CuFeS}_2$ ) и аморфных гидроксидных фаз. Допирование образцов  $\text{Al}^{3+}$ , позволяет контролировать количество  $\text{Fe}^{3+}$  в гидроксидных и сульфидных слоях [3]. Впервые был синтезирован и охарактеризован новый монофазный сульфидно-гидроксидный материал, образованный чередующимися халькозиноподобными сульфидными и Mg-Al гидроксидными слоями.

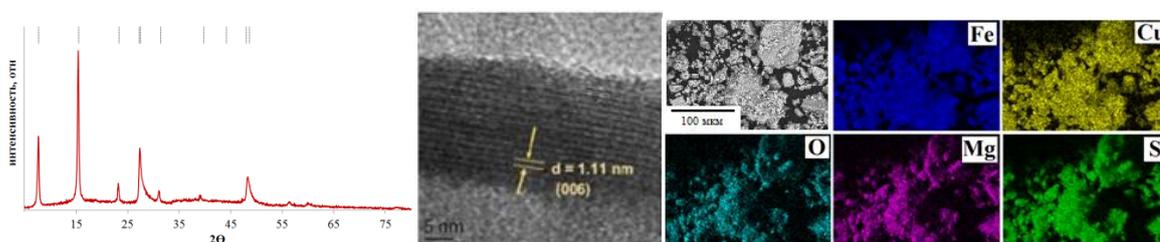


Рисунок 1. Результаты анализа типичного материала (валлериит): РФА, ПЭМ, СЭМ-PCMA

## Литература

1. Mikhlin Y., Likhatski M., Borisov R., Karpov D., Vorobyev S. *Materials*, 2023, 16, 6381.
2. Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., et.al. *J. Mater. Chem. A.*, 2022, 10, 9621.
3. Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Likhatski M.N., et.al. *New J. Chem.*, 2023, 47, 11869.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00321. Авторы благодарят Центр коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН и ЦКП СФУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

# Синтез сульфида свинца из карбоксилатных прекурсоров методом твердотельного термолиза в присутствии тиомочевины

Брянцева Ю.Д.<sup>1</sup>, Уфлянд И.Е. И.Е.<sup>1</sup>, Джардималиева Г.И.<sup>2,3</sup>

*1 - Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия*

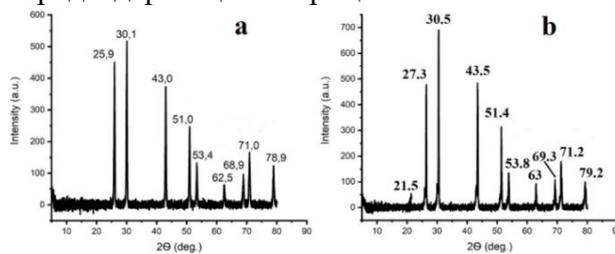
*2 - Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка Московской области, Россия*

*3 - Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия*

*e-mail: bryanceva@sfedu.ru*

Сульфид свинца широко используется в полупроводниковой индустрии благодаря своим уникальным свойствам. Используется для создания детекторов ИК-излучения, химических сенсоров, преобразователей солнечного излучения и квантовых точек [1]. Метод синтеза PbS позволяет контролировать свойства пленок, изменяя условия синтеза и состав реакционной смеси. Однако он имеет недостатки, такие как слабая контролируемость осаждения, трудности формирования наноразмерных кристаллов. Эффективным способом достижения нужных свойств является добавление легирующих веществ, которые влияют на процесс осаждения и свойства пленок [2].

Цель работы: разработка метода синтеза наноразмерного сульфида свинца, погруженного в допированную азотом углеродсодержащую матрицу с использованием карбоксилатов свинца, а также смешаннолигандных комплексов этих карбоксилатов с полипиридиновыми лигандами. Проведение синтеза твердотельным термолизом при 320°C в присутствии тиомочевины для получения композита, и исследование его структуры методом рентгенофазового анализа (рис. 1) и подтверждение его фазовой чистоты и характера углеродсодержащей матрицы.



**Рисунок 1.** Профиль РФА продуктов термолиза циннамата свинца (а) и комплекса циннамат свинца-1,10-фенантролин (б).

Дифрактограммы комплексов характеризуются четкими пиками с достаточной шириной, что свидетельствует о наноразмерных частицах сульфида свинца в кубической фазе. Обнаружены незначительные пики, указывающие на присутствие графита и графена, а для комплекса циннамат свинца-1,10-фенантролин довольно выражен пик, характеризующий присутствие турбостратного графита в полимерной матрице. Морфология изучена с помощью СЭМ. Элементный состав композитов проанализирован с использованием энергодисперсионного анализа и микроанализа химическим способом, результаты показали удовлетворительную сходимость.

## Литература:

1. Wang P., Cao L., Wu Y., Di J. *Microchim. Acta.*, 2018, 185, 356.
2. Obaid A.S., Hassan Z., Mahdi M.A., Bououdina M. *Sol. Energy.*, 2013, 89, 143.

*Работа выполнена благодаря финансовой поддержке РФФ проект № 22-13-00260.*

# Изучение комплексообразования в системе $Y(NO_3)_3 - bpy - Co(NO_3)_2 - MeOH$ как метод получения перовскита $YCoO_3$ для гетерогенного катализа

Бузоверов М.Е., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Бабешкин К.А.

ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова, Москва, Россия

e-mail: agentneopentan@gmail.com

Чрезвычайно высокий интерес к разработке новых гетерометаллических комплексов *d*- и редкоземельных элементов обусловлен возможностью проявления ими широкого диапазона практически важных свойств – в частности, свойств молекулярных магнетиков, люминесценции, биологической активности и др. Гетерометаллические комплексы, содержащие ионы металлов в подходящих соотношениях, могут использоваться в качестве удобных предшественников сложнооксидных систем заданного состава, уже находящихся применение в качестве гетерогенных катализаторов [1], материалов для энергетики и др. В докладе представлены результаты изучения комплексообразования в системе  $Y(NO_3)_3 - bpy - Co(NO_3)_2 - MeOH$  ( $bpy = 2,2'$ -бипиридил). В указанной системе выделен основной продукт – ионный комплекс  $[Co(bpy)_3][Y(NO_3)_5] \cdot 0.5CH_3OH$  (**1**, рис. 1а,д). В результате постепенного окисления **1** образуется побочный продукт – молекулярный комплекс  $[(bpy)_2Co(\mu_2-OCH_3)_2Y(NO_3)_4] \cdot CH_3OH$  (**2**, рис. 1б,в,г). Изучено строение (РСА), состав (РФА, ИК, элементный анализ) и термическое поведение (ТГ-МС, ДСК) **1** и **2**. Поскольку оба вещества содержат атомы Co и Y в соотношении 1:1, была изучена возможность получения из **1** и **2**  $Y_{1-x}CoO_{3-3x/2}$  – действующего компонента газовых сенсоров, ТОТЭ и др. Установлено, что комплекс **1** является оптимальным прекурсором оксидных продуктов с преобладающим содержанием  $Y_{1-x}CoO_{3-3x/2}$ . Показана возможность использования этих продуктов как предшественников эффективных катализаторов получения синтез-газа в процессах кислородной и углекислотной конверсий метана.

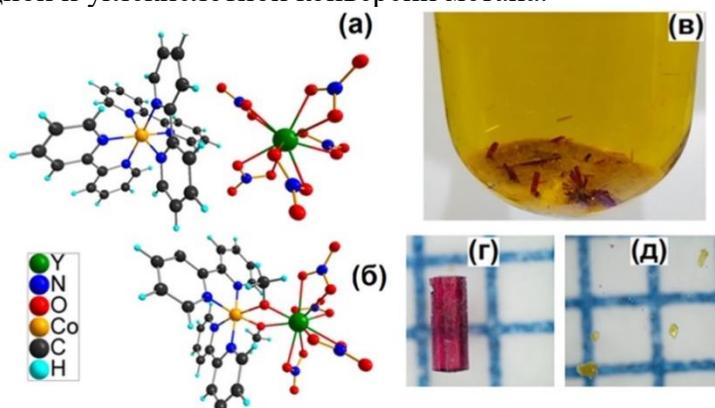


Рисунок 1. Молекулярная структура и кристаллы комплексов **1** (а,в,д) и **2** (б,в,г).

## Литература

1. Petrus R., Kowaliński A., Utko J., Matuszak K., Lis T., Sobota P. *Inorg. Chem.*, 2023, 62(5), 2197.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00601.

## Влияние условий синтеза на формирование и свойства нанокристаллов ортоферрита висмута

Верещагина К.В.<sup>1</sup>, Вечерская В.И.<sup>1</sup>, Храпова Е.А.<sup>2</sup>, Томкович М.В.<sup>2</sup>,  
Тиханова С.М.<sup>2</sup>, Попков В.И.<sup>2</sup>, Ломанова Н.А.<sup>2</sup>

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

2 - Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: vereshagina.k5@yandex.ru

Интерес к нанокристаллическим материалам на основе ортоферрита висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) объясняется перспективами их широкого практического использования в магнитоэлектронике и фотокатализе. Соединение  $\text{BiFeO}_3$  является перовскитоподобным высокотемпературным мультиферроиком, обладающим высокими температурами перехода в магнитоупорядоченное ( $T_N = 370$  °С) и сегнетоэлектрическое ( $T_C = 830$  °С) состояния, что позволяет использовать данный материал при комнатной температуре и выше.

Наличие в объемном  $\text{BiFeO}_3$  магнитной спиновой циклоиды с периодом  $\lambda_C = 62$  нм вызывает значительную компенсацию магнитных моментов, приводящую к ослаблению ферромагнитных свойств и снижению магнитоэлектрической связи, что объясняет интерес к получению наночастиц с размерами менее периода циклоиды. Свойства наноматериалов  $\text{BiFeO}_3$  находятся в зависимости от состава, морфологии и размера частиц, которые, в свою очередь, зависят от условий синтеза. В связи с этим, поиск закономерностей между условиями синтеза  $\text{BiFeO}_3$  и свойствами наноматериалов на его основе является актуальной задачей.

В работе изучены особенности образования нанокристаллов  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированных методом растворного горения. В качестве основных компонентов были использованы кристаллогидраты нитратов железа и висмута. В качестве органического топлива были использованы глицин, сахароза и винная кислота. Выполнена характеристика образцов методами порошковой рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа. Определены условия синтеза, обеспечивающие варьирование размеров кристаллитов в диапазоне, сопоставимым с  $\lambda_C$ .

Магнитные свойства образцов изучены методом магнитометрии. Фотокаталитические свойства образцов оценивались по фотодеградации красителя метиловый фиолетовый (MV) и по анализу спектров диффузного отражения. Показано влияние условий синтеза полученных материалов на их магнитные и фотокаталитические характеристики. Такие функциональные свойства полученных материалов, как магнитоупорядоченное состояние при комнатной температуре и фотокаталитическая активность, перспективны для эффективного отделения фотокатализатора от реакционной среды.

## Синтез и исследование ультраконцентрированных золей наночастиц серебра

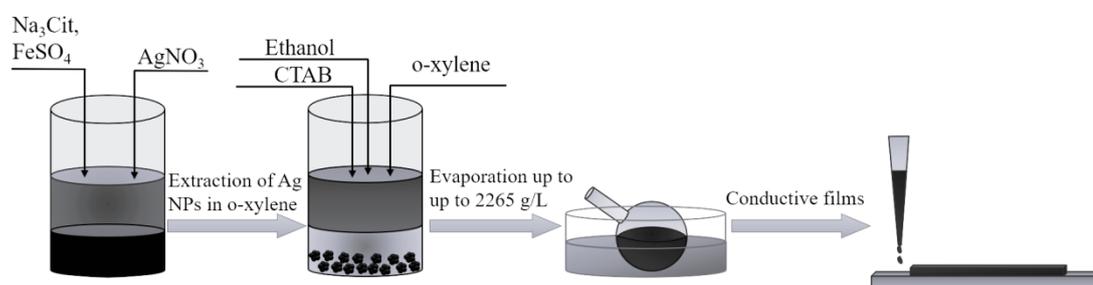
Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Лихацкий М.Н., Карпов Д.В., Томашевич Е.В.

*Институт химии и химической технологии – обособленное учреждение ФИЦ КНЦ СО РАН,  
660036, г. Красноярск, Россия  
e-mail: yekspatz@ya.ru*

Органические золи наночастиц серебра могут быть использованы для производства оптических устройств, химических и биологических сенсоров, катализаторов, чернил для 2D и 3D печати и т.д. При этом большинство способов приготовления органозолой серебра обладают низкой производительностью, а концентрация металла в них редко превышает 0.1-1 г/л.

Нами был разработан простой и высокопроизводительный метод получения органозолой серебра с концентрацией металла до 2100 г/л, содержащих однородные наночастицы сферической формы  $9.1 \pm 0.2$  нм. Органозоли были стабильны более года и выдерживали многократно повторяющиеся циклы высушивания и редиспергирования.

Предложенная двух стадийная методика заключалась в цитратно-сульфатном синтезе гидрозолей наночастиц серебра и их последующей экстракции в фазу о-ксилола в присутствии бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) и этилового спирта (на схеме). Установлены оптимальные условия синтеза и экстракции частиц, где максимальный выход продукта достигал 63%. Анион брома, входящий в состав молекулы ЦТАБ, приводил к агрегации остального количества наночастиц серебра с образованием не экстрагируемого осадка металлического серебра, содержащего на поверхности до 20 ат.% AgBr. На основе органозолой серебра были получены проводящие пленки с электропроводностью около 68500 См/см, которая возрастала до 412000 и 509500 См/см (87.8 % от электропроводности серебра) после их термической обработки при 150 °С и 250 °С соответственно.



**Рисунок 1.** Принципиальная схема получения ультра концентрированных органозолой серебра

*Работа выполнена при финансовой поддержке базового проекта ИХХТ СО РАН FWES-2021-0014.*

# Методы гидрофобизации пористых органосиликатных пленок для применений в электронике

Воротынцев Д.А.

*МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия  
e-mail: dima.vorotyntsev@mail.ru*

Введение в материал субтрактивной пористости позволило уменьшить значения диэлектрической проницаемости low-k материалов, используемых в BEOL процессах с топологическими нормами 45 нм и менее [1]. Существенной проблемой пористых материалов является их гидрофильность, обусловленная остаточными силанолами на поверхности пор, которые могут образовываться в процессе формирования пленок и их последующей обработки, прежде всего травления в плазме. Гидрофильность и поглощение влаги приводит к деградации электрических свойств пленок. Особенно существенной данная проблема становится в новых типах low-k диэлектриков – периодических мезопористых органосиликатах (PMO), в которых используются относительно большие молекулы прекурсоров и силанола могут возникать вследствие стерических эффектов.

В рамках работы были исследованы способы гидрофобизации двух типов перспективных PMO - пористых органосиликатных пленок с мостиковыми этиленовыми и бензольными группами. Одним из способов являлось использование в составе пленкообразующего раствора мостикового прекурсора с дополнительной концевой метильной группой 1-(триэтоксисилил)-2-(диэтоксиметилсилил)этан (TESDEMSE). Методом ИК-Фурье спектроскопии было выявлено, что пленки на основе TESDEMSE содержат минимальное количество воды, а также в их составе присутствуют диметилы, что связано с частичным разрушением мостиковых групп при термической обработке при 430 °C [2]. Исследование методом адсорбционной порометрии показало, что помимо увеличения гидрофобности, дополнительная концевая метильная группа в составе прекурсора также воздействует на пористую структуру, а именно, структура таких пленок отличается полным отсутствием микропор.

Вторым способом является поверхностная модификация парами гексаметилдисилазана (HMDS). При взаимодействии данного газа с поверхностными силанольными группами происходит реакция, в результате которой на месте силанолов образуются три метильные группы. Для эксперимента были выбраны пленки со 100% содержанием бензольных мостиков, как наиболее гидрофильный представитель с малыми размерами пор и большим модулем Юнга. ИК-Фурье спектроскопия продемонстрировала успешное внедрение молекул HMDS в микропористую структуру пленок, а именно характерные пики Si(-CH<sub>3</sub>)<sub>1;3</sub>. Исследования влияния отжига на привитые группы, показало отсутствие их термостабильности [3]. Анализ адсорбционной порометрии показал укрепление стенок пор после обработки парами HMDS, так как изотермы адсорбции обработанного образца после термообработки при 350 и 430 °C практически не меняются.

## Литература

1. Ненашев Р.Н. и др. *Неорганические материалы*, 2019, 52(9), 1035.
2. Vishnevskiy A.S. and et al. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 363, 112783.
3. Воротынцев Д.А. и др. *Вестник РФФИ*, 2023, 118(2), 31.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ ФГФЗ-2023-0005).*

## **Мультифункциональные пигменты зеленой гаммы на основе наночастиц гидроксиапатита как компонент маскирующих средств**

**Восканян Л.А., Колоколова Н.Д., Сюккалова Е.А., Маркарян А.А., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Бобрышева Н.П.**  
*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
*e-mail: vosk\_lys@mail.ru*

Для уменьшения количества компонентов косметических средств, способных негативно влиять на здоровье кожи, перспективно использовать мультифункциональные пигменты, обеспечивающие одновременно декоративные и уходовые свойства. Мы предлагаем получать пигменты путем допирования 3d-элементами белой матрицы, гидроксиапатита, который является основным компонентом костной ткани, что обеспечивает его биосовместимость, а также антивозрастное действие. В данной работе гидроксиапатит был допирован  $\text{Cr}^{3+}$ , поскольку именно зеленый пигмент пользуется большим спросом, так как способен скрывать несовершенства и воспаления на лице.

В рамках данной работы наночастицы гидроксиапатита, допированного хромом, были получены двумя методами (соосаждения; соосаждения с последующей гидротермальной обработкой), которые позволяют получать монофазные частицы с разными структурными и морфологическими параметрами. Дополнительно, для изучения возможностей регулировки размеров конечных наночастиц, на этапе соосаждения, в обоих методах, вводились биосовместимые кэспирующие агенты: янтарная, винная и оксиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ) кислоты.

Все полученные образцы были комплексно охарактеризованы набором методов (рентгеновская порошковая дифракция, ИК-спектроскопия, моделирование размеров и формы кристаллитов методом ПМПД, БЭТ, ПЭМ, СЭМ, АЭС-ИСП – количество допанта; РФЭС – степень окисления допанта). Показано, что синтезированные без кэспирующих агентов наночастицы имеют стержнеобразную форму (диаметр в диапазоне 9-10 нм, длина 55-70 нм), содержание допанта составляет около 10 мол%. Введение кэспирующих агентов приводит к формированию стержнеобразных наночастиц с диаметром 7-30 нм и длиной 25-150 нм. При помощи расчетного эксперимента был изучен процесс формирования наночастиц, установлено, что кэспирующие агенты могут по-разному взаимодействовать с разными гранями наночастиц, тем самым ограничивая их рост в том или ином кристаллографическом направлении, что соответствует данным, полученным в ходе характеристики.

Разработанные пигменты были апробированы в составе крема для перекрытия несовершенств, воспалений и покраснений на коже. Полученный конечный продукт имеет зеленый цвет, демонстрирует стабильность во времени и обладает значительным маскирующим эффектом.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РФФ №24-23-00225 <https://rscf.ru/project/24-23-00225/>). Авторы работы выражают благодарность Научному парку СПбГУ, включая РЦ «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «ОЛМИВ», «ИТКН», «ФМИП».*

## Получение пористых материалов микроволновым методом и их применение в мембранных технологиях

Грязнова Д.В.<sup>1</sup>, Калашникова Г.О.<sup>1</sup>, Пулялина А.Ю.<sup>2</sup>, Глазунова М.Ю.<sup>3</sup>,  
Базай А.В.<sup>1,3</sup>, Чернятьева А.П.<sup>1</sup>

1 - Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН

2 - ИХ СПбГУ

3 - ГИ КНЦ РАН

e-mail: daryamoskvina@mail.ru

Кольский полуостров представлен широчайшим спектром минералов с интересными свойствами. Особенно интересны титаносиликатные соединения, ввиду их термической и радиационной устойчивости. Синтетические аналоги данных минералов уже успешно применяются в очистке промышленных стоков, очистке газов, а также при создании композиционных материалов.

Гидротермальный синтез наиболее перспективный метод синтеза для получения минералоподобных функциональных материалов. В настоящее время таким методом были получены синтетические аналоги таких природных соединений как иванюкит, ситинакит, натисит, линтисит. Но время проведения синтеза является его существенным недостатком. В данном случае для ускорения химических реакций можно применять микроволновое излучение. Этот метод позволяет в разы увеличивать скорость реакций.

В данной работе была проведена серия синтезов по получению титаносиликатных соединений при помощи системы гидротермально-микроволновой обработки Milestone Ethos Up, USA. В качестве источников необходимых элементов были взяты соль СТА, трихлорид титана, гидроксид натрия и метасиликат натрия. В результате гидротермально-микроволновой обработки был получен кристаллический порошок ситинакита, что подтверждается данными РФА и ИК-спектроскопии.

В результате применения СВЧ-излучения при гидротермальной обработке удалось существенно сократить время синтеза уже известных методик синтеза титаносиликатных соединений с заданными свойствами.

Полученные вещества также можно использовать в качестве композитной добавки при получении полимерных мембран, которые в свою очередь применяются, например, при газоочистке.

### Литература

1. Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Базай А.В., Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю., Аксёнов С.М., Николаев А.И., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Кривовичев С.В. *Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*. 2020. 17. С. 427–431
2. Yanshuo Li, Weishen Yang. *Journal of Membrane Science*, 2008, 316, 3–17
3. Ярославцев А.Б. *Успехи химии*, 2009, 78(11), 1094-1112

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 24-23-00374. Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Института Общей и Неорганической химии им.Курнакова за предоставление оборудования для проведения микроволнового синтеза.*

## Радиационно-термический синтез титанатов алюминия и циркония в мощном пучке быстрых электронов

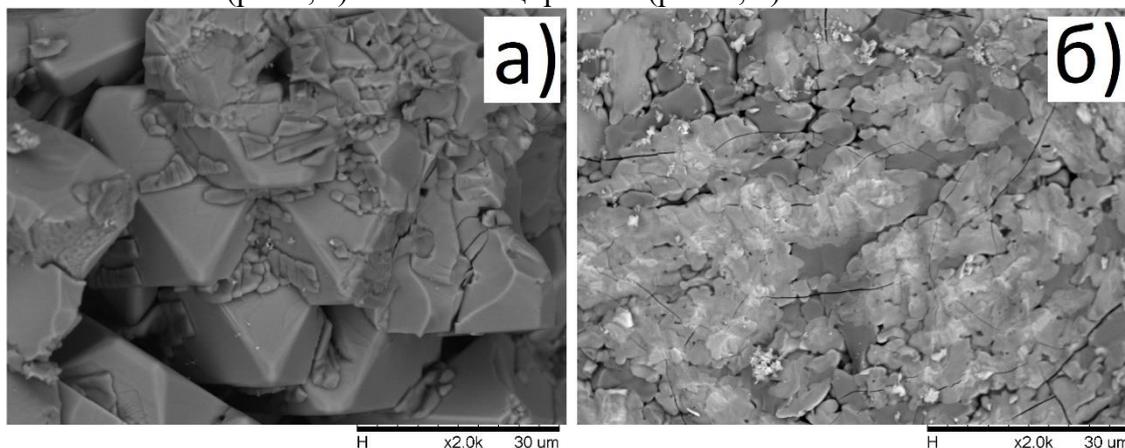
Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Власов В.А.

*Томский политехнический университет*

*e-mail: ghyngazov@tpu.ru*

Термостойкость во многом определяет ресурс высокотемпературных материалов. Титанат алюминия может выступать в качестве фазы, позволяющей повысить термостойкость керамики. В чистом виде его применение ограничено из-за анизотропии термического расширения кристаллической решетки, приводящего к возникновению трещин. При высоких температурах к тому же титанат алюминия склонен к разложению. Эти проблемы решают путем создания композиций титаната алюминия с фазами, препятствующими его разложению, в частности композиций титанат алюминия - муллит, титанат алюминия - титанат циркония. Эти композиции можно получать как из предварительно синтезированных фаз, так и из смеси соответствующих оксидов при однократном обжиге. Обжиг проводится при температуре 1600 °С на воздухе в течении нескольких часов.

В работе рассмотрен новый подход к синтезу титанатов, заключающийся в обработке на воздухе исходной порошковой реакционной смеси в мощном пучке быстрых электронов. Облучение порошков проводили на ускорителе электронов (Уникальная научная установка «Стенд ЭЛВ-6», ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск, Россия). Энергия электронов была 2 МэВ. Ток пучка был равен 12 мА. Пучок электронов сканировали в поперечном сечении, а кювету с порошковой смесью перемещали под пучком со скоростью 1 см/с. Таким образом общее время синтеза было не более 10 секунд. Во время радиационной обработки порошковая смесь подвергалась плавлению с образованием керамических капель. На рис. 1 представлено СЭМ изображение синтезированного под радиационным воздействием титаната алюминия (рис.1, а) и титаната циркония (рис. 1, б).



**Рисунок 1.** СЭМ изображения поперечного скола синтезированного в мощном пучке быстрых электронов титаната алюминия (а) и титаната циркония (б).

В докладе приводятся результаты электронно-микроскопических и рентгенофазового анализа синтезированных титанатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-79-00014. Авторы благодарят ИЯФ СО РАН за предоставленную возможность использования установки УНУ Стенд ЭЛВ-6 и консультации специалистов.*

# Радиационно-термический синтез высокоэнтропийной керамики $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$ в мощном пучке быстрых электронов

Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Власов В.А.

Томский политехнический университет

e-mail: ghyngazov@tpu.ru

Алюмоиттербиевый гранат ( $Yb_3Al_5O_{12}$ ) рассматривается как перспективный материал для создания термобарьерных покрытий (ТБП) [1]. Но его использование в качестве ТБП сдерживается из-за его относительно низкого коэффициента теплового расширения (КТР) и высокой теплопроводности. В этой связи повышение КТР и снижение теплопроводности  $Yb_3Al_5O_{12}$  является актуальной задачей материаловедения. Она сегодня решается применением в качестве ТБП высокоэнтропийных оксидных керамических (ВЭК) материалов. В работе проведен впервые синтез ВЭК  $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$  в результате облучения на воздухе порошковой смеси исходных оксидных реагентов мощным ( $28 \text{ кВт/см}^2$ ) пучком быстрых электронов с энергией 2 МэВ. Облучение проводили на установке УНУ Стенд ЭЛВ-6, ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск. Порошковую смесь исходных оксидов размещали в объеме массивной медной кюветы (рис. 1, а). Область поперечного сканирования пучка равнялась ширине внутренней части кюветы 5 см. Облучение проводили при скорости перемещения кюветы под пучком 1 см/с. Ток электронного пучка был 12 мА. В результате облучения был синтезирован ВЭК  $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$  (рис.1, б) за короткое время (несколько секунд). Капли синтезированной керамики представляют собой высокопористую массу, что свидетельствует об интенсивных процессах газовыделения при расплавлении смеси (рис.1, в).



**Рисунок 1.** Синтез высокоэнтропийной керамики в мощном пучке быстрых электронов: а) - исходная порошковая смесь оксидов; б) и в) – синтезированный керамический продукт  $(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}$  в кювете и его фрагмент соответственно.

В докладе приводятся результаты электронно-микроскопических и рентгенофазового анализа синтезированного ВЭК.

## Литература

1. Tsuru T., Han S., Matsuura S., ...George E.P., Inui H. *Nature Communications.*, 2024, 15(1), 1706.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-79-00014. Авторы благодарят ИЯФ СО РАН за предоставленную возможность использования установки УНУ Стенд ЭЛВ-6 и консультации специалистов.*

# Синтез, фазообразование и термическое поведение некоторых образцов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Деркачева Е.С., Уголков В.Л.

ИХС РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Тифлисская ул., 3/6  
e-mail: derkachevael@gmail.com

Боросиликатные материалы используются повсеместно. Особый интерес вызывают исследования фазообразований, термического поведения фаз и поиск новых соединений в тройной системе  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , перспективной для захоронения радиоактивных отходов и, в частности, для фиксации в боросиликатах цезия радиоизотопов  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ .

В настоящей работе методами твердофазного синтеза и кристаллизацией из стекла было синтезировано около 20 образцов различного состава в стеклообразующей части системы ( $\text{Cs}_2\text{O} < 40$  мол. %)  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (таблица). Для исследования процесса синтеза и фазообразования образцы исследовали методами отжига и закалки (600-900 °С, время выдержки 10-80 ч.). Данные термического анализа показали, что во всех образцах наблюдаются потери массы перед процессом плавления. По-видимому, происходит разложение с выделением летучих компонент, предположительно  $\text{CsBO}_2$  [1]. Температура плавления всех полученных соединений с содержанием  $\text{SiO}_2 > 40$  мол. % варьируется около 1100 °С. Образец, обедненный  $\text{SiO}_2$ , плавится при более низкой температуре – 760 °С.

Таблица Состав образцов и данные термического анализа

Образец	Состав, мол.%	Температура плавления, °С	Потери массы, масс. %
15Cs15B	$15\text{Cs}_2\text{O} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$	1043	-
17Cs17B	$17\text{Cs}_2\text{O} \cdot 17\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66\text{SiO}_2$	1149	16
17Cs50B	$17\text{Cs}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 33\text{SiO}_2$	760	2
20Cs20B	$20\text{Cs}_2\text{O} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$	1134	5
25Cs25B	$25\text{Cs}_2\text{O} \cdot 25\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50\text{SiO}_2$	1131	4
30Cs30B	$30\text{Cs}_2\text{O} \cdot 30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2$	1107	4

Данные рентгенофазового анализа показали, что при 650 °С образцы с содержанием  $\text{SiO}_2 > 40$  мол. %, являются многофазными, в них присутствуют  $\text{Cs}_2\text{B}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и метастабильная фаза [2]. В образце 17Cs50B, стехиометрия которого соответствует  $\text{Cs}_3\text{SiB}_3\text{O}_7$  [3], при температуре 680 °С формируется  $\text{Cs}_3\text{SiB}_3\text{O}_7$  в смеси с  $\text{Cs}_2\text{B}_3\text{O}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$  [4]. С повышением температуры до 750 °С образец представляет собой расплав и  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ . При температуре выше 800 °С все образцы кристаллизуются в кубической сингонии и их дифракционные картины соответствуют  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$ .

## Литература

1. Деркачева Е.С., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С. *Физ. хим. стекла*, 2012. 38(6), 876.
2. Деркачева Е.С. *Физ. хим. стекла*, 2021, 47(6), 714.
3. Zhou Zh., Qiu Yi, Liang F., Palatinus L., Poupon M. et al. *CsSiB3O7: Chem. Mater.*, 2018, 30, 2203.
4. H. P Wu *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 3406.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Института химии силикатов РАН (номер 0081-2022-0008).

## Влияние добавки Al на формирование композиционного порошка Ti-V<sub>4</sub>C

Драник М.С., Ягудин Л.Д.

ИФХЭ РАН, Москва, Россия

e-mail: m.dranik@yandex.ru

Композиционные порошки, изготовленные методом механического легирования, широко применяются в качестве прекурсоров при изготовлении керамических материалов методом СВС. Развитая площадь межфазной поверхности между компонентами прекурсора позволяет синтезировать материалы с однородной микроструктурой и высокими прочностными характеристиками [1]. Для контроля характеристик прекурсора во время механического легирования используют различные реагенты: ПАВ, твердые смазки, а также небольшие количества легирующих добавок.

Цель настоящего исследования – установить влияние добавки Al на формирование композиционного порошка при совместной механической обработке Ti и V<sub>4</sub>C.

Методами электронной микроскопии, рентгеновской и оптической лазерной дифрактометрии изучены структура, морфология, фракционный и фазовый состав порошков, полученных в мельнице-активаторе АГО-2У в среде гексана при продолжительности обработки 3÷12 мин. Установлено, что увеличение длительности механического легирования вне зависимости от присутствия Al в исходной смеси приводит к увеличению микродеформаций, а также объема кристаллической решетки Ti. Последнее обусловлено растворением в решетке легких элементов (С, Н, О и В) и, по данным РФА, образованием кубических фаз внедрения – гидридов, карбогидридов и моноборида Ti по причине взаимодействия с продуктами механодеструкции органической размольной среды.

Показано, что превалирующим процессом при совместной механической обработке Ti и V<sub>4</sub>C является фрагментация частиц. Большое объемное содержание V<sub>4</sub>C в смеси приводит к подавлению холодной сварки и снижает интенсивность внедрения его частиц в металл. Введение Al в исходную смесь позволяет интенсифицировать процесс холодной сварки. Установлено, что на начальном этапе обработки V<sub>4</sub>C внедряется преимущественно в более пластичный Al, затем алюминиевый наклеп на частицах V<sub>4</sub>C выступает в качестве контактной поверхности холодной сварки. В связи с этим количество свободного V<sub>4</sub>C значительно снижается, и уже спустя 9 мин обработки формируются устойчивые композиционные частицы. Активная холодная сварка в процессе механообработки способствует накоплению дефектов и искажений кристаллической решетки, и, как следствие, способствует механохимическим процессам. Несмотря на это, значительного влияния легирующей добавки на фазовый состав композиционных образцов не обнаружено.

### Литература

1. Mishra S.K., Das.S., Pathak L.C. *Materials Science and Engineering*, 2004, 364(1-2), 249-255.

# Структурные трансформации нанокристаллов в системе $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ в условиях методов «мягкой» химии

Жидоморова К.А.<sup>1,2</sup>, Еникеева М.О.<sup>1,3</sup>

1 - НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

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

3 - Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
e-mail: zhidomorovak@gmail.com

Ортофосфаты редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой  $\text{REPO}_4 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$  формируют четыре типа кристаллических структур: рабдофан, монацит, чёрчит и ксенотим, формирование которых нередко связывают с природой рассматриваемого катиона и условиями синтеза [1]. Немалый интерес представляют нанокристаллические материалы со структурой монацита, обладающие высокой изоморфной ёмкостью по отношению к РЗЭ, актиноидам и иным заместителям, термической стабильностью и устойчивостью к радиационному облучению [2]. В связи с этим материалы со структурой монацита могут быть перспективны в качестве матриц для дезактивации и иммобилизации радиоактивных отходов [3]. Таким образом, данная работа направлена на исследование процесса фазообразования нанокристаллов в системе  $\text{LaPO}_4\text{-GdPO}_4\text{-H}_2\text{O}$  с использованием методов «мягкой» химии и изучение термического поведения фазы переменного состава со структурой рабдофана, образующейся в данной системе.

Синтез нанокристаллических материалов был проведен в два этапа: I - методом осаждения при постоянном перемешивании в течение 15 минут при  $\text{pH}=1$  были получены белые осадки, которые на этапе II гидротермально обрабатывались в маточном растворе при  $T=230^\circ\text{C}$  при продолжительности изотермической выдержки 2 часа, 3, 5 и 7 суток. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ) с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и дифференциально-термического анализа (ДТА).

По данным РСМА состав образцов соответствует заданному и отвечает стехиометрии ортофосфата РЗЭ  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{PO}_4 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$  ( $x=0, 0.2, 0.5, 0.75, 0.85, 1$ ). Образцы, полученные на первом этапе, кристаллизуются в структуре рабдофана во всём диапазоне концентраций  $0 \leq x \leq 1$ . По данным порошковой дифракции показано, что в данной системе лантан может быть изоморфно замещён на гадолиний. Использование термоциклирования на установке для ДТА на образцах со структурой рабдофана в атмосфере воздуха в диапазоне от 25 до  $480^\circ\text{C}$  показало, что содержание молекул воды  $n$  на формульную единицу зависит от состава соединения. Гидротермальная обработка в течение 2 часов изотермической выдержки приводит к частичной трансформации фазы со структурой рабдофана в фазу со структурой монацита, при этом фаза со структурой монацита также является изоморфным твёрдым раствором. Продолжительность изотермической выдержки в гидротермальных условиях в течение пяти суток приводит к полной трансформации в фазу со структурой монацита.

## Литература

1. Boatner L. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1), 87-121.
2. Deschanel, X., Seydoux-Guillaume A.M. et al. *J. Nucl. Mater.*, 2014, 448(1-3), 184–194.
3. Schlenz H., Heuser J. et al. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, 2013, 228(3), 113-123.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00445.

## Синтез и свойства пирохлоров на основе танталата/ниобата висмута

Жук Н.А.<sup>1</sup>, Секушин Н.А.<sup>2</sup>, Белый В.А.<sup>2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>3</sup>,  
Королева А.В.<sup>3</sup>, Селютин А.А.<sup>3</sup>, Федорова А.В.<sup>3</sup>, Некипелов С.В.<sup>4</sup>,  
Макеев Б.А.<sup>5</sup>, Лютоев В.П.<sup>5</sup>, Лебедев А.М.<sup>6</sup>, Паршукова К.Н.<sup>1</sup>, Баданина К.А.<sup>1</sup>

1 - СГУ им. П. Сорокина

2 - Институт химии Коми НЦ УрО РАН

3 - Санкт-Петербургский государственный университет

4 - Институт физики и математики Коми НЦ УрО РАН

5 - Институт геологии Коми НЦ УрО РАН

6 - Национальный исследовательский центр – Курчатовский институт  
e-mail: nzhuck@mail.ru

В 2026 г исполняется 200 лет с момента получения первых сведений о природных минералах группы ниобия  $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ , которые получили название пирохлор от греческих слов в переводе означающих «огонь» и «зеленый». Синтетические пирохлоры являются важной группой материалов в различных технологических применениях благодаря широкому спектру практически полезных свойств, среди которых отмечают металлическую и ионную проводимость, сверхпроводниковые и сегнетоэлектрические свойства. Они проявляют ферро-и антиферромагнетизм, магнитосопротивление и состояние спинового стекла. Материалы на основе пирохлоров используются в твердотельных устройствах в качестве тонкопленочных резисторов, термисторов и коммуникационных элементов, фотокатализаторов, применяются как компоненты керамических форм для радиоактивных отходов. Благодаря отличным диэлектрическим свойствам, возможности регуляции диэлектрических свойств электрическим полем, низкой температуре спекания и химической совместимости с легкоплавкими Ag,Cu-проводниками оксидные пирохлоры перспективны в качестве диэлектриков для многослойных керамических конденсаторов, перестраиваемых микроволновых диэлектрических компонентов, резонаторов, устройств для СВЧ приложений. Общая формула оксидных кубических пирохлоров  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$  описывает большое семейство соединений, изоструктурных природному пирохлору. Кристаллическая структура пирохлора образована двумя катионными подрешетками  $\text{A}_2\text{O}'$  со структурой антикристобалита и октаэдрическая  $\text{B}_2\text{O}_6$ . Позиции катионов А с октакислородной координацией занимают крупные двух- или трехвалентные ионы ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ). Трехмерный каркас  $\text{B}_2\text{O}_6$  образован октаэдрами  $[\text{BO}_6]$ , в позициях которых располагаются пяти-или четырехвалентные катионы с меньшим ионным радиусом ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ). Известны смешанные пирохлоры с тремя и более типами катионов, размещенных по двум неэквивалентным катионным позициям А и В. К ним относятся пирохлоры на основе танталата/ниобата висмута, допированные ионами 3d-элементов. В докладе речь пойдет об особенностях синтеза, фазообразования, термических, оптических и диэлектрических свойствах смешанных пирохлоров.

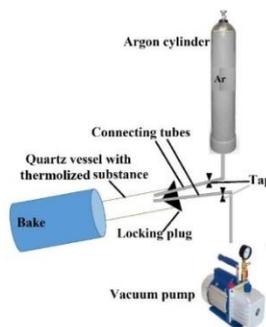
*Авторы выражают благодарность Рентгеноструктурному центру СПбГУ за предоставленную инструментальную и вычислительную базу. РФЭС-исследования выполнены на оборудовании Ресурсного центра «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ. Исследования NEXAFS проводились на синхротронном излучении накопителя станции «НаноПЭС».*

# Синтез и твердотельный термолиз итаконата никеля и его полипиридиновых комплексов

Зарубина А.О., Жинжило В.А., Уфлянд И.Е.  
ЮФУ, химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия  
e-mail: karginova@sfedu.ru

В последнее время синтез и изучение металлполимерных наноконкомпозитов стали предметом научных исследований. В частности, широко используются методы синтеза металлоорганических каркасов на основе ненасыщенных карбоксилатов как прекурсоров для синтеза наноструктур, содержащие оксиды металлов, металлы или их смесей, которые в дальнейшем используются для создания материалов с особыми текстурными и микроструктурными особенностями [1]. Уникальная структура таких материалов, состоит из отдельных зерен заданного состава и размера; пограничные слои последних как бы захватывают основные структуры, создавая не совсем гладкие поверхности, что в конечном итоге приводит к образованию пор. В результате такие материалы имеют достаточно большую поверхность, на которой могут происходить самые разные процессы, что позволяет их использовать в качестве химических сенсоров различного назначения. Некоторые из наиболее часто используемых типов датчиков включают биосенсоры, датчики газа, оптические датчики и датчики влажности [2].

В данной работе проведен синтез итаконата никеля и его полипиридиновых комплексов. Для получения наноконкомпозитов проводили термолиз полученных продуктов в самогенерируемой атмосфере в аппарате, схема которого представлена на рис. 1. Анализ полученных данных показывает, что термолиз приводит к образованию наноконкомпозитов NiO/Ni/C, содержащих наночастицы металла и оксида металла, равномерно распределенные в стабилизирующей углеродной матрице. Полученные наноконкомпозиты были охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии, элементного анализа, EDX, SEM, ПЭМ и рентгеноструктурного анализа. Установлено, что размер кристаллитов наноконкомпозита, полученных методом твердофазного термолиза, колеблется в пределах от 10,7 до 28 нм.



**Рисунок 1.** Схема установки для проведения твердофазного термолиза

## Литература

1. Dzhardimalieva G.I., Uflyand I.E. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater., 2020, 30, 88–110.
2. Kuzubasoglu B.A., ACS Appl. Electron. Mater. 2022, 4, 4797–4807.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 22-13-00260.

# Влияние условий синтеза композитных катализаторов на основе ферритов кальция на активность в окислительном превращении метана

Кирик Н.П., Шишкина Н.Н., Рабчевский Е.В., Соловьев Л.А., Аншиц А.Г.

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск  
e-mail: kiriknp@icct.ru

Катализаторы составов CaO–Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> системы CaO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные из оксидов твердофазным синтезом при 900 до 1000 °С, по сравнению с составами Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявляют наибольшую активность в окислительном превращении метана при 750 °С, изменение активности носит экстремальный характер в зависимости от отношения фаз CaO:Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Повышение температуры прокаливания на стадии синтеза приводит к снижению активности всех катализаторов [1]. Учитывая, что ферриты Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> имеют ионно-электронной тип проводимости, которая значительно различается по величине [2, 3], проведено исследование влияния парциального давления кислорода, 0.21 и 10<sup>-5</sup> атм, при синтезе катализаторов на их активность. Показано, что снижение парциального давления кислорода слабо влияет на активность катализатора 57%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (96% Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), удельная скорость образования CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> снижается ~ в 2 раза, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - не изменяется, в то время как активность катализатора 74%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (98% CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) существенно, почти на 2 порядка, возрастает (Табл. 1).

**Таблица 1.** Влияние парциального давления кислорода на стадии синтеза (1000 °С) катализатора 74% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на удельную активность в окислительном превращении метана (проточный режим, 750 °С, смесь CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:He = 82:9:9 об. %, X<sub>O<sub>2</sub></sub> = 5–10%)

% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в CaO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (среда)	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав, мас. %		W·10 <sup>5</sup> , моль/м <sup>2</sup> ·с			
		CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>
74% (воздух)	0.53	98.2	1.8	0.02	0.08	0.06	0.01
74% (He)	0.56	98.3	1.7	0.41	7.66	0.52	0.21

Более восстановленное состояние катализатора 74%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (He), по-видимому, способствует образованию в условиях катализа молекулярных (супероксидная и/или пероксидная) ион-радикальных форм кислорода, что приводит к существенному росту активности катализатора в окислительном превращении метана. Можно утверждать, что значительно, на 6 порядков, более низкая проводимость этого катализатора по сравнению с 74%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (воздух), показанная нами в [4], является причиной стабилизации активных молекулярных форм кислорода на поверхности катализатора вследствие торможения последующих процессов их превращения до решеточных форм.

## Литература

1. Kirik N.P., Rabchevskii E.V., Shishkina N.N., et al. *The 8<sup>th</sup> Asian Symposium on Advanced Materials*, 2023, Novosibirsk, 156.
2. Shaula A.L., Pivak Y.V., Waerenborgh J.C., et al. *Solid State Ionics*, 2006, 177, 2923.
3. Tsipis E.V., Pivak Y.V., Waerenborgh J.C., et al. *Solid State Ionics*, 2007, 178, 1428.
4. Knyazev Yu.V., Tarasov A.S., Platunov M.S., et al. *J. Alloys Compd.*, 2020, 820, 153073.

Работа выполнена в рамках государственного задания для Института химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ (проект FWES-2021–0013).

# Получение гидрофосфатных цементов из Са замещенного Na ренанита

Кнотько А.В., Нуров Н., Гафор М.

МГУ имени М.В. Ломоносова

e-mail: knotko@inorg.chem.msu.ru

Для залечивания костных дефектов сложной формы значительный интерес представляют реакционно-твердеющие кальций фосфатные материалы (кальций-фосфатные цементы, КФЦ), получаемые, как правило, в результате кислотно-основных реакций с формированием нерастворимых Са содержащих фосфатов. При получении КФЦ на основе брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в качестве высокоосновного компонента как правило используются  $\alpha$  или  $\beta$  модификации трикальцийфосфата (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , а в качестве кислого компонента –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (монокальцийфосфат моногидрат, МКФМ) или растворы  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . С точки зрения управления процессами схватывания и резорбируемостью получаемых КФЦ представляет интерес рассмотрение возможности использования в качестве высокоосновного компонента Na ренанита  $\text{NaCaPO}_4$  и его твердых растворов с ТКФ.

В данной работе было рассмотрено формирование КФЦ бруситного типа в результате затворения Na ренанита и твердых растворов на его основе, содержащих 20 и 60 массовых % ТКФ, 3М раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или водой при добавлении МКФМ к твердому компоненту цементной смеси. По результатам проведенных исследований было показано:

- материалы на основе Na ренанита могут быть использованы в качестве основного компонента для получения КФЦ бруситного типа;
- охлаждение твердых растворов  $\text{NaCaPO}_4$  - ТКФ приводит к фазовому распаду их высокотемпературной формы;
- процессы схватывания КФЦ на основе  $\text{NaCaPO}_4$  (замещенного ТКФ) с МКФМ приводят к формированию  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaHPO}_4$  и при использовании  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в качестве затворяющей жидкости и  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в смеси с Na содержащим твердым раствором на основе  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при использовании для затворения воды с добавлением к твердому компоненту МКФМ, кроме того использование высокоосновных компонентов разного состава приводит к заметным изменениям в составе и микроструктуре цементной матрицы;
- pH воды, контактирующей с КФЦ из  $\text{NaCaPO}_4$  в том числе замещенных ТКФ остается в физиологически приемлемом диапазоне ( $\text{pH}=7\pm 1$ ), несколько увеличиваясь с течением времени.

Для понимания физико-химических причин протекания фазового распада при охлаждении высокотемпературной  $\alpha$  модификации твердых растворов Na ренанит – ТКФ были проведены расчетные оценки энергий точечных дефектов в  $\alpha$  и  $\beta$  модификациях Na ренанита. Расчеты проводились в атомистическом приближении с использованием программы GULP [1], параметров потенциала межатомного взаимодействия, предложенных в работах [2,3] и структурных данных из базы ICSD. В результате проведенных расчетов было показано, что энергии электронейтральных пар точечных дефектов  $\text{Ca}_{\text{Na}}^+ + \text{V}_{\text{Na}}^-$  отрицательны и по модулю в 1.9 раз больше для  $\alpha$  модификации Na ренанита в сравнении с  $\beta$  модификацией, что хорошо согласуется с наблюдаемым в эксперименте фазовым распадом высокотемпературного  $\alpha$  твердого раствора.

## Литература

1. Gale J.D., Rohl A.L. *Molecular Simulations*, 2003, 29, 291.
2. Еремин Н.Н., Уланова А.С., Марченко Е.И. *Вестник ФМГУ в Душанбе*, 2017, 1(3), 95.
3. Musoev Sh.A., Knotko A.V., Eremin N.N. *Crystallography Reports*, 2023, 68(7), 1010.

# Синтез и твердотельный термолиз с тиомочевинной комплексов карбоксилатов цинка с полипиридиновыми лигандами

Колесникова Т.С., Уфлянд И.Е.

Южный федеральный университет

e-mail: tkol@sfedu.ru

Сульфид цинка – один из важнейших полупроводников, обладающих рядом ценных свойств. Во-первых, он имеет достаточно широкую прямую запрещенную зону, что открывает широкие возможности его применения в катодно-лучевых, каталитических, электролюминесцентных, газово-сенсорных и солнечных элементах, а также УФ-лазерах [1,2]. Во-вторых, он обладает уникальными оптическими свойствами в инфракрасной (ИК) и дальней ИК-областях [1,3]. Существующие методы получения довольно часто приводят к образованию кристаллов целевого продукта с существенными дефектами на поверхности наночастиц. Учитывая это, не удивительно, что подбор условий синтеза сульфида цинка для получения соединения с оптимальными характеристиками представляется актуальным и значимым в развитии многих областей.

Целью настоящей работы являлся синтез наноразмерных частиц сульфида цинка, заключенных в допированную азотом углеродсодержащую матрицу, и оценка возможности их использования в качестве активного слоя для разработки газочувствительного сенсора.

В качестве прекурсора композита применялись синтезированные нами комплексы карбоксилатов цинка на основе ненасыщенных дикарбоновых кислот с полипиридиновыми лигандами или без них. Структуру координационного полимера (КП) – комплекса фумарата цинка с 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридином удалось проанализировать с помощью рентгеноструктурного анализа (рис. 1).

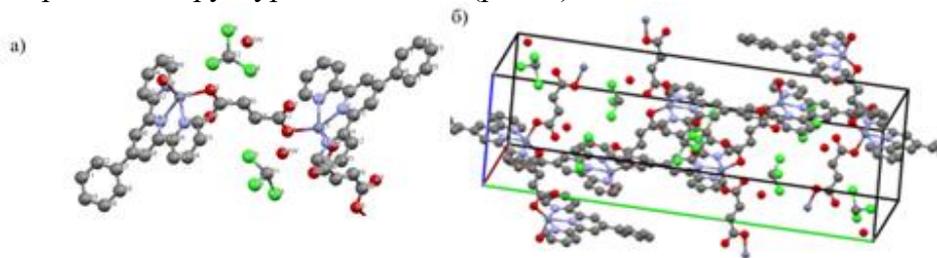


Рисунок 1. Структура элементарного звена (а) и элементарная ячейка КП (б).

В дальнейшем карбоксилаты подвергали термолизу в условиях самогенерируемой атмосферы в присутствии тиомочевины. Продукты термолиза исследовались с помощью ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, СЭМ и ПЭМ микроскопии. Анализ полученных данных подтверждает содержание в продуктах термолиза наноразмерного сульфида цинка высокой степени кристалличности. По результатам СЭМ-микроскопии можно заключить, что поверхность композита неровная, имеются возвышения сферической формы, для композита характерна пористая структура. Данные энергодисперсионного анализа показывают, что продукт не содержит посторонних включений и представлен атомами азота, углерода, серы и цинка.

## Литература:

1. Han J., Zhang W., Chen W. et al. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110 (5), 1989.
2. Azimi H. R., Ghoranneviss M., Elahi S. M. et al. *Front. Mater. Sci.*, 2016, 10 (4), 385.
3. Khan A. U., Tahir K., Albalawi K. et al. *Mater. Chem. Phys.*, 2022, 291, 126667.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00260.

# Моделирование силицирования пористых графитовых материалов

Константинов М.С., Грачева А.В., Грицкевич М.Д., Чеботарев С.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

e-mail: konstantinov.maxim2040@yandex.ru

Керамические изделия из карбида кремния (SiC) востребованы в различных отраслях промышленности благодаря хорошим механическим характеристикам, температуростойкости и стойкости к химически агрессивным веществам [1, 2]. Одним из видов таких материалов является силицированный графит (СГ) [3], который получают при пропитке пористого графитового материала жидким кремнием при температуре 1800°C [4]. В данном процессе диффузия и рост слоя SiC существенно влияют на свойства получившегося карбидокремниевое изделия, поэтому важным научным и технологическим вопросом является разработка численной модели, позволяющей контролировать процесс образования SiC.

Проведено моделирование процесса образования карбида кремния в масштабах поры графитовой заготовки. Геометрия модели (Рисунок 1) представляет собой пору цилиндрической формы со стенками из углерода, внутри которой находится расплав кремния. Также на границе углерод-кремний находится слой SiC, который движется в центр с определенной скоростью.

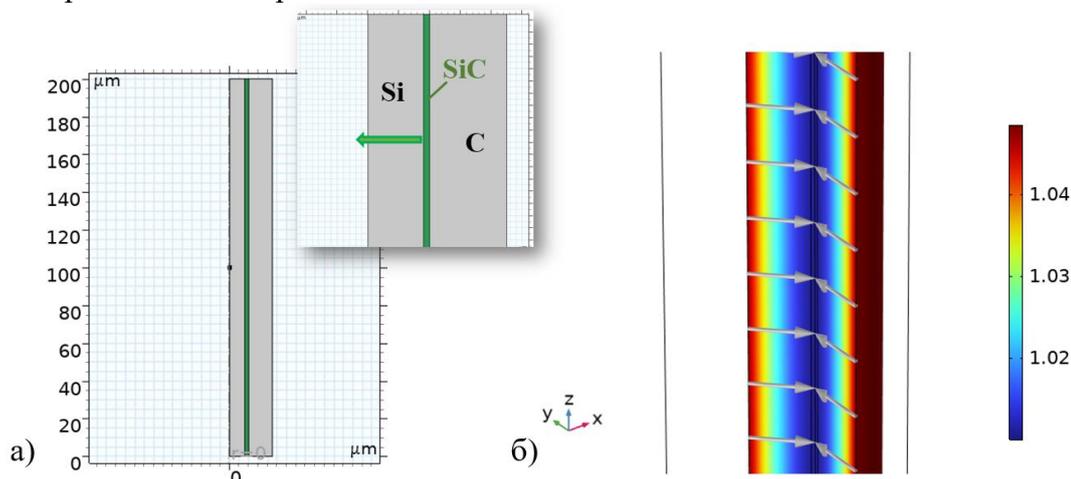


Рисунок 1. а) Визуальное представление модели; б) фронт диффузии углерода.

В результате моделирования было установлено, что для поры размером 20 мкм, который считается оптимальным для силицирования пористого материала [5], время заполнения карбидом кремния составляет порядка 19 мин, при этом зона реакции разогревается от температуры плавления кремния – 1414°C до 2050°C, а концентрация углерода достигает 1,14% за 45 с.

## Литература

1. Zhang W., *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2022, 26.
2. Yurkov A., Malakho A., Avdeev V. *Ceram. Int.*, 2017, 43, 4241-4245
3. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия, 1977, 208.
4. Попенко В.А. Карбид кремния Свойства. Синтез. Материалы. Красноярск, 2021, 896.
5. Gern F.H., Kochendörfer R. *Composites Part A*, 1997, 28A, 355-364.

# Биогенный синтез наноразмерного катализатора на основе феррита магния

Крутских И.И.<sup>1</sup>, Пряхин Н.Д.<sup>1</sup>, Томина Е.В.<sup>1,2</sup>

1 - Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

2 - Воронежский государственный лесотехнический университет, Воронеж, Россия  
e-mail: irina162879@mail.ru

Наночастицы  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  являются перспективным каталитически активным материалом благодаря своим магнитным характеристикам, высокой удельной поверхности и возможности регулирования размера и формы частиц, изменяя условия синтеза. [1] Биогенный синтез рассматривается как инструмент для уменьшения разрушительных эффектов, связанных с традиционными методами синтеза наночастиц, обычно используемых в лаборатории и промышленности. [2]

В представленной работе были синтезированы наночастицы  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  методом растворного горения с применением растительного экстракта в качестве восстановителя. Препараторами выступали: кристаллогидраты нитратов магния и железа, водный экстракт мяты перечной (*Mentha piperita*).

Для приготовления экстракта растительную массу погружали в воду и грели на водяной бане в течение часа. По каплям приливали полученный экстракт в раствор нитратов магния и железа. Наблюдали потемнение раствора, образование хлопьев во всем объеме. Выпаривали раствор до образования геля, с последующим воспламенением. Порошкообразный продукт сгорания отжигали в муфельной печи (SNOL 8.2/1100) при 800 °С в течение 1 часа.

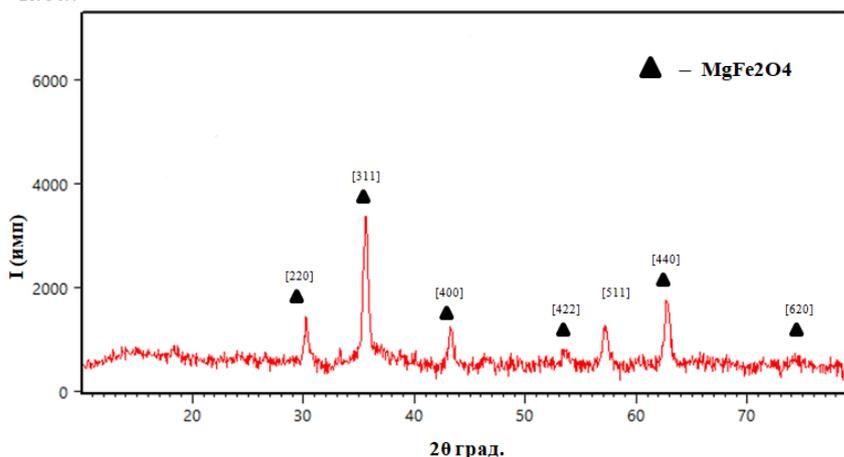


Рисунок 1. Рентгеновская дифрактограмма образца  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$

Фазовый состав синтезированного образца определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA с анодом Cu ( $\lambda = 1,540562 \text{ \AA}$ ). Согласно данным рентгенофазового анализа порошки, синтезированные биогенным методом, не содержат примесей, дифрактограммы соответствуют эталонной карточке – JCPDS 73-2410. Из расчетов формуле Дебая-Шеррера установлено, что размер ОКР частиц  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  составляет порядка  $9 \pm 1 \text{ нм}$ .

## Литература

1. Иванец А.И., Прозорович В.Г., Рощина М.Ю. *Water Magazine*, 2017, 6(118), 118.
2. Jagpreet S., Tanushree D. Ki-Hyun K., Mohit R. *Journal of Nanobiotechnology*, 2018, 16(1), 24.

# Синтез оксида олова(II) с заданной кристаллографической текстурой

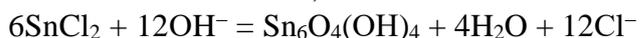
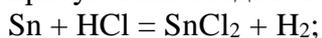
Кузнецова С.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
e-mail: katy20.05.2004@mail.ru

Образование поликристаллического оксида олова(II), кристаллизующегося в тетрагональной сингонии и имеющего слоистую структуру, сопровождается анизотропией скоростей роста граней кристаллитов [1]. В результате этого образуются поликристаллические порошки SnO с отличающейся кристаллографической текстурой.

В настоящей работе показана возможность получения поликристаллического SnO с заданной кристаллографической текстурой из суспензии оксогидроксида олова(II) за счет изменения химического состава дисперсионной среды, температуры и давления. Установлено ее влияние на дефектность поверхности и оптическую ширину запрещенной зоны SnO. Степень ориентированности кристаллитов оксида исследована методом рентгенофазового анализа. Из значений интегральных интенсивностей дифракционных максимумов рассчитаны коэффициент Лотгеринга ( $f$ ) и фактор повторяемости ( $P(hkl)$ ) [2]. Состояние поверхности и приповерхностных слоев оксидов исследованы методами ИК, РФЭС спектроскопией и рН-метрией. Оптическая ширина запрещенной зоны определена из спектров диффузионного отражения в координатах Тауца для прямых разрешенных переходов.

Суспензии  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  приготовлены из солянокислых растворов хлорида олова(II) в присутствии осадителей оксогидроксида: NaOH, р-р  $\text{NH}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



В результате термической обработки суспензий получены образцы SnO тетрагональной структуры с параметрами кристаллической решетки:  $a = b = 3,80 \text{ \AA}$ ;  $c = 4,84 \text{ \AA}$ .

Из сравнения коэффициентов  $f$  и  $P(hkl)$  кристаллитов, ориентированных в плоскостях (001) и (h0l) и преобладающих в поликристаллах SnO следует:

- дисперсионная среда на основе гидроксида натрия с хлоридом натрия способствует образованию из  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$  поликристаллического SnO, в котором преобладают кристаллиты, ориентированные в плоскости (h0l);
- в дисперсионной среде на основе карбоната натрия с хлоридом натрия или раствора аммиака с хлоридом аммония отсутствует анизотропия скоростей роста кристаллитов SnO из  $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ ;
- зародышевыми центрами для вторичной рекристаллизации кристаллитов SnO в аммиачной суспензии с хлоридом аммония и в суспензии гидроксида натрия с хлоридом натрия являются грани (h0l), а в суспензии с карбонатом и хлоридом натрия – грани (001);
- рост давления в реакционной системе, независимо от химического состава дисперсионной среды, направляет вторичную рекристаллизацию кристаллов SnO в сторону роста кристаллитов в плоскости (001).

Снижение в поликристаллическом порошке SnO кристаллитов, ориентированных в плоскости (001) (агломераты менее слоистые), приводит к формированию более дефектной поверхности образцов, а также уменьшению оптической ширины запрещенной зоны (SnO ( $P_{001} = 17\%$ ) = 3,02 эВ, SnO ( $P_{001} = 39\%$ ) = 3,60 эВ).

## Литература

1. Kuznetsova S.A., Mishenina L.N., Mal'chik A.G. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2021, 94(2), 162.
2. Furushima R., Tanaka S., Kato Z., Uematsu K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2010, 118(10), 921.

# Формирование нанотрубчатых частиц в системе MgO-NiO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и их термическое разложение

Кургузкина М.Е.<sup>1,2</sup>, Уголков В.Л.<sup>2</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

2 - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенищикова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ КИ — ИХС), Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: kotovataria715@gmail.com

Синтез в гидротермальных условиях является одним с обширно используемых методов для получения наноструктурированных материалов с определенными свойствами [1]. Изменение таких параметров обработки, как давление, температура, длительность процесса, а также варьирование химического и фазового состава реагентов, их дисперсного состояния, химического состава гидротермального флюида, предоставляет широкие возможности для создания гидросиликатов на основе Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> с различными структурой, морфологией и размерами частиц [2-4].

В условиях гидротермальной обработки были получены гидросиликатные наносвитки со структурой хризотила с частичным замещением иона Mg<sup>2+</sup> на Ni<sup>2+</sup>. Суспензия из раствора NaOH с твердыми частицами (Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)(OH)<sub>2</sub> (x ∈ [0, 1]) подвергалась обработке при повышенных температуре и давлении в присутствии кремнезема. Многослойные наносвитки с количеством слоев от 15 до 20, средним диаметром полого внутреннего канала –10 нм, средним внешним диаметром – 50 нм, средней длиной – 470 нм, формировались в системах с высоким содержанием Mg. По мере увеличения содержания Ni в системе количество слоев в наносвитка уменьшалось до 10-15, средний внешний диаметр уменьшился до 28 нм, средняя длина до 180 нм, диаметр внутренней полости оставался неизменным. Синтетические гидросиликаты начинали разлагаться при температуре около 500 °С. Для гидросиликатов состава (Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> (x ∈ [0, 1]) уменьшение T<sub>разл.</sub> происходит с увеличением содержания Ni (x), что коррелирует с зависимостью температуры начала разложения от x для гидроксидов состава (Mg<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)(OH)<sub>2</sub> (x ∈ [0, 1]). В результате термической обработки до 1000 °С гидросиликаты образуют различные по составу и структуре фазы в зависимости от содержания никеля в системе. Рентгеновские дифрактограммы образцов с повышенным содержанием магния (x ≤ 0.4) соответствуют фазе с форстеритоподобной структурой (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) с небольшим содержанием фазы энстатита (MgSiO<sub>3</sub>). С увеличением содержания никеля, начиная с образца, у которого x = 0.7, в продуктах термической обработки появляется кристаллическая фаза оксида никеля. В образце гидросиликата состава Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> при нагреве до 1000 °С формируется фаза оксида никеля и фаза диоксида кремния.

## Литература

1. Darr J.A., Zhang J., Makwana N.M., Weng X. *Chem. Rev.*, 2017, 117(17), 11125–11238.
2. Korytkova E.N., Maslov A.V., Pivovarova L.N., Polegotchenkova Yu.V., Povinich V.F., Gusarov V.V. *Inorg. Mater.*, 2005, 41(7), 743–749.
3. Korytkova E.N., Brovkin A.S., Maslennikova T.P., Pivovarova L.N., Drozdova I.A. *Glass Phys. Chem.*, 2011, 37(2), 161–171.
4. Maslennikova T.P., Korytkova E.N. *Glass Phys. Chem.*, 2013, 39(1), 67–72.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

# Синтез сложных оксидных соединений кубической структуры на основе оксида алюминия полимер-солевым способом

Войтович И.И., Липинская Е.В., Кучин Н.А., Вартанян М.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия  
e-mail: katya.iskys@mail.ru

Использование водных полимер-солевых (ПС) систем для получения тугоплавких неметаллических соединений известно сравнительно давно [1, 2], однако потенциал данного метода далеко не раскрыт. Цель настоящей работы – изучить возможность синтеза сложных оксидных соединений на основе  $Al_2O_3$  кубической структуры на примере двух модельных соединений: алюмомагнезиальной шпинели  $Al_2O_3 \cdot MgO$  и иттрий-алюминиевого граната  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  (ИАГ) со структурами шпинели и граната, соответственно. Образцы в виде порошков получали из ПС композиций с расчетным содержанием соответствующих хлоридов металлов в пересчете на оксиды, как описано в [3]. Температуру термообработки образцов выбирали по положению температурного максимума пика синтеза на кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТА). Оценку полноты протекания синтеза и последовательность образования целевых фаз проводили методами петрографического описания и рентгеновского фазового анализа (РФА).

Полученные порошки обладали высокой степенью структурного совершенства, без признаков вторичных фаз (рис. 1), что подтверждается и результатами петрографического анализа. Синтез ИАГ, в отличие от шпинели, протекает ступенчато. В образцах шпинели, синтезированных при температуре начала пика синтеза на кривой ДТА, присутствовали исключительно продукты разложения исходных солей и первичные зерна шпинели. В образцах ИАГ, синтезированных при аналогичной температуре, выявлены фазы свободного  $Y_2O_3$ , а также  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  ромбической структуры, которые полностью исчезают только при более высокой температуре.

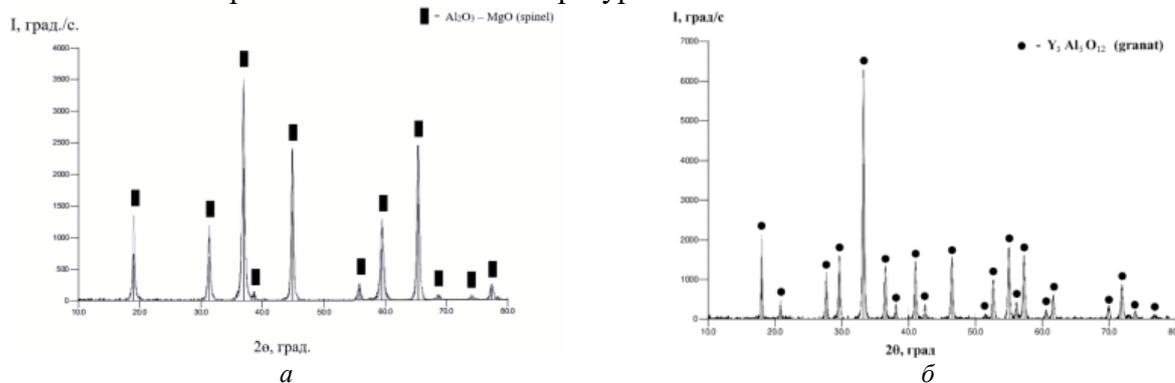


Рисунок 1. Фазовый состав образцов шпинели (а) и ИАГ (б)

По сравнению с как традиционным твердофазовым синтезом из простых оксидов, так и химическими методами [4] температура синтеза обоих соединений заметно снижается и составляет  $850\text{ }^{\circ}C$ . Полученные порошки слагаются рыхлыми агрегатами из хорошо оформленных кристаллитов размером  $250 - 400\text{ нм}$ .

## Литература

1. Остроушко А.А., Удилов А.Е. *Изв. ВУЗов. Сер. Хим. и хим. техн.*, 2007, 50(10), 118.
2. Андрианов Н.Т., Абдель-гавад С.Р., Зенкова Н.В. *Стекло и керамика*, 2006, 12, 19.
3. Vartanyan M., Voytovich I., Gorbunova I., Makarov N. *Materials*, 2020, 13(8), 1808.
4. Беляков А.В., Куликов Н.А. *Новые огнеупоры*, 2011, 4, 51.

## Безводное атомно-слоевое осаждение и характеристика алюминий-молибденовых оксидных тонких пленок с использованием триметиалюминия и диоксидхлорида молибдена

Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.  
Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия  
e-mail: abay.maksumova2016@yandex.ru

Алюминий-молибденовые смешанные оксиды  $Al_xMo_yO_z$ , смеси/наноламинаты  $Al_2O_3-MoO_x$ , молибдат алюминия ( $Al_2(MoO_4)_3$ ) применяются или имеют перспективы применения в качестве твердофазных электролитов, катализаторов, фотоэлектрических элементов, сухих смазок и т.д.

В наших предыдущих работах рост тонких пленок  $Al_xMo_yO_z$  проводили методом атомно-слоевого осаждения АСО за счет повторяющихся поверхностных реакций триметиалюминия ( $Al(CH_3)_3$ ), оксотетрахлорида молибдена ( $MoOCl_4$ ) или диоксидхлорида молибдена ( $MoO_2Cl_2$ ) и воды ( $H_2O$ ) [1,2]. В этих процессах использовали суперцикл  $Al(CH_3)_3-H_2O-MoOCl_4-H_2O$ , где после каждого напуска прекурсора металла напускали воду. Для всех процессов наблюдали линейный (с количеством АСО циклов) воспроизводимый рост, полученные пленки имели аморфную структуру, а в пленках обнаружен Мо в степени окисления +6, +5 и +4. Последнее дало предположить, что процесс роста пленки осуществлялся не только за счет гидролиза поверхностных алюминий-метильных ( $-Al(CH_3)_x$ ) и молибден-оксохлоридных ( $-MoO_xCl_y$ ) групп и формирования гидроксильных групп ( $-OH$ ), но и за счет химических реакций между атомами алюминия и оксо- и диоксигруппами атомов молибдена.

В данной работе представлены результаты процесса АСО  $Al_xMo_yO_z$  с использованием суперциклов с ограниченным напуском воды ТМА- $H_2O-MoO_2Cl_2$  и безводного процесса ТМА- $MoO_2Cl_2$ . Исследование процесса роста пленок осуществляли *in situ* с использованием кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ) и *ex situ* с применением рентгеновских методов анализа тонких пленок. При 180 °С показаны линейность роста пленок с постоянной роста (ПР) 3.79 Å/суперцикл для процесса ТМА- $H_2O-MoO_2Cl_2$  и 3.94 Å/цикл для ТМА- $MoO_2Cl_2$ , что ниже ПР для АСО  $Al_xMo_yO_z$  с использованием суперцикла ТМА- $H_2O-MoO_2Cl_2-H_2O$  (5.39 Å/суперцикл) [2]. Плотность полученных пленок составляла 3.71 г/см<sup>3</sup> (ТМА- $H_2O-MoO_2Cl_2$ ) и 3.70 г/см<sup>3</sup> (ТМА- $MoO_2Cl_2$ ), а шероховатость – в пределах 10 Å. Детальный РФЭС анализ полученных пленок на Si(100) показал присутствие примесей углерода или хлора в пределах 5 ат.%. Также РФЭС анализ показал частичное восстановление молибдена в степени окисления +6 до +5 и +4. Рентгенодифракционный анализ (РДА) показал, что полученные пленки имели аморфную структуру.

Данные исследования показали возможность процесса АСО  $Al_xMo_yO_z$  с небольшим количеством примесей за счет оксогрупп прекурсоров молибдена.

### Литература

1. Максумова А.М., Бодалев И.С., Сулейманов С.И., Алиханов Н.М.-Р., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И. *Inorg. Mater.*, 2023, 59(4), 384.
2. Максумова А.М. *Дисс. канд. хим. наук*, 2024, Санкт-Петербург, 173.

*Работа выполнена в рамках Государственного Задания FZNZ-2020-0002.*

## Раствор-расплавная кристаллизация редкоземельно-галлиевых ортоборатов

Мальцев В.В.<sup>1</sup>, Волкова Е.А.<sup>1</sup>, Копорулина Е.В.<sup>1</sup>, Афанасьев А.Е.<sup>1</sup>,  
Кузьмин Н.Н.<sup>2</sup>, Напрасников Д.А.<sup>1</sup>, Митина Д.Д.<sup>1</sup>, Горбаченя К.Н.<sup>3</sup>,  
Кисель В.Е.<sup>3</sup>

1 - МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Россия

2 - Институт спектроскопии РАН, Россия

3 - Центр оптических материалов и технологий БНТУ, Беларусь

e-mail: maltsev@geol.msu.ru

Из высокотемпературного раствора-расплава при использовании сложного многокомпонентного флюса  $R_2O_3$ - $Bi_2O_3$ - $B_2O_3$ - $Ga_2O_3$  получены монокристаллы  $RGa_3(BO_3)_4$  ( $R=Y, La-Lu$ ) в том числе новые ( $LaGa_3(BO_3)_4$ ,  $PrGa_3(BO_3)_4$ ,  $TmGa_3(BO_3)_4$ ,  $LuGa_3(BO_3)_4$ ). Использование флюса такого состава позволило воспроизводимо выращивать монокристаллы методом спонтанной кристаллизации в интервале температур от 1000 до 900°C [1]. Изучены термическая стабильность и морфологические особенности выращенных образцов. Кристаллическая структура подтверждена методом порошковой рентгеновской дифракции, рассчитаны параметры их элементарных ячеек. Показана зависимость температур инконгруэнтного плавления этих соединений от типа редкоземельного катиона. При этом количество висмута, входящего в состав кристаллов, составляло около 3 мас.%. Загрязнение кристаллов компонентами растворителя при выращивании из высокотемпературных флюсов на основе висмута отмечали и другие авторы [2]. С учетом полученных фазовых соотношений в системе выращены монокристаллы твердых растворов  $Er_xYb_yY_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$ ,  $Er_xYb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$  [3], и  $Eu_xTb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$  [4]. Определены их составы, параметры элементарных ячеек, микроморфология, люминесцентные свойства и термические характеристики. Для кристаллов  $Er_xYb_yY_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$  и  $Er_xYb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$  исследована кинетика люминесценции и определены времена жизни энергетического уровня  $^4I_{13/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Показано, что данные монокристаллы могут быть перспективны для генерации лазерного излучения в ближнем ИК диапазоне. Монокристаллы  $Eu_xTb_yGd_{1-x-y}Ga_3(BO_3)_4$  могут применяться в качестве высокоэффективные люминофоры с изменяемой длиной волны.

### Литература

1. Maltsev V.V., Koporulina E.V., Volkova E.A., Mitina D.D., Jiliaeva A.I., Kosorukov V.L., Afanasev A.E., Naprasnikov D. A. *CrystEngComm.*, 2024, 26, 2180-2189.
2. Leonyuk N.I., Leonuyk L.I. *Proc. Crystal growth and Charact.*, 1995, 31, 179-278.
3. Maltsev V.V., Volkova E.A., Koporulina E.V., Mitina D.D., Kosorukov V.L., Jiliaeva A.I., Naprasnikov D.A., Gorbachenya K.N., Kisel V.E. *CrystEngComm.*, 2024, 26, 209-214.
4. Maltsev V.V., Mitina D.D., Volkova E.A., Koporulina E.V., Deyneko D.V., Kosorukov V.L., Jiliaeva A.I., Kuzmin N.N., Naprasnikov D.A. *Crystal Growth and Design*, 2024, 24(4), 1690-1694

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии» АААА-А16-116033010121-7.

## Направленный синтез наночастиц бемита для утилизации тетрациклинов из водных сред

Маркарян А.А.<sup>1,2</sup>, Подурец А.А.<sup>2</sup>, Бобрышева Н.П.<sup>2</sup>, Осмоловский М.Г.<sup>2</sup>,  
Вознесенский М.А.<sup>2</sup>, Осмоловская О.М.<sup>2</sup>, Соколов И.А.<sup>1</sup>

1 - Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: art.markarian@mail.ru

Сегодня перед человечеством стоит задача защиты и улучшения экологического состояния нашей планеты, одной из ключевых областей является очистка сточных вод. Антибиотики, которые выделяются в результате сельскохозяйственной деятельности, при работе фармацевтических производств и медицинских учреждений, а также в процессе бытового использования, представляют собой одни из самых опасных загрязняющих веществ, попадающих в водоёмы. Присутствие антибиотиков в воде может привести к появлению резистентных бактерий, что, в свою очередь, усложнит борьбу с бактериальными инфекциями. В связи с этим легко регенерируемые материалы для концентрирования загрязнителя путем сорбции являются одним из важных компонентов систем для очистки воды, что обуславливает интерес к их разработке. Мы предлагаем использовать в качестве такого сорбента нетоксичный и доступный для производства в промышленных масштабах бёмит ( $\gamma$ -AlOOH).

Наночастицы  $\gamma$ -AlOOH синтезировали гидротермальным методом с использованием  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и NaOH. Температура синтеза варьировалась от 140 до 240 °C с шагом в 20 °C, время синтеза составляло 2 часа. По данным РФА все образцы являются фазово-чистым и представляют собой  $\gamma$ -AlOOH, при этом степень кристалличности растёт с увеличением температуры гидротермального синтеза. По данным ПЭМ все частицы представляют собой вытянутые шестигранники, растущие во всех трех направлениях с увеличением температуры синтеза. Анализ комплекса полученных данных продемонстрировал, что при температуре выше 100 градусов в гидротермальных условиях начинается процесс образования слабокристаллических частиц, которые при повышении температуры срстаются либо по оси а, либо по оси с в зависимости от температурного интервала. Это приводит к получению наночастиц различного размера и с различной площадью граней, то есть позволяет варьировать основные параметры, влияющие на сорбционные свойства материала.

Для проверки эффективности сорбентов по отношению к тетрациклинам в качестве качественной оценки использовалась спектрофотометрия, а для количественной оценки – хроматография, в качестве варьируемых параметров выступала температура, рН среды, масса сорбента, длительность инкубации. Было установлено, что путем термопереработки оптимального образца в гамма-оксид алюминия можно достичь увеличения сорбционной активности с 60 до 90%. Полученный сорбент позволил десорбировать и сконцентрировать загрязнитель с использованием экологичного элюэнта. Заключительным этапом была проверка работоспособности сорбента по отношению к антибиотикам в сложной матрице (природная вода). Эксперимент проводился с использованием воды, отобранной из центра Санкт-Петербурга. Сорбция тетрациклинов составила свыше 90%, десорбция – свыше 50%.

*Автор благодарит ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «ВМПИ», «ОЛМИВ», «ИТКН» Научного парка СПбГУ.*

## Тонкие пленки и нанопорошки гексагонального феррита лютеция: синтез и термическая стабильность

Маркелова М.Н.<sup>1</sup>, Ши С.<sup>1</sup>, Гу Ж.<sup>1</sup>, Нигаард Р.Р.<sup>2</sup>, Васильев А.Л.<sup>3</sup>, Амеличев В.А.<sup>4</sup>, Кауль А.Р.<sup>1</sup>

1 - МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 119991, Москва, 1с3

2 - МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Китай, 517182, Шэньчжэнь

3 - НИЦ «Курчатовский Институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

4 - ООО «С-Инновации», 117246, Москва, Научный проезд, 20-2

e-mail: potar-ka@yandex.ru

Ранее было показано, что гексагональная метастабильная модификация h-LuFeO<sub>3</sub>, обладающая потенциально полезными свойствами мультиферроика, может быть стабилизирована в виде наноразмерных порошков и эпитаксиальных пленок на структурно когерентных монокристаллических подложках. Однако как в случае нанопорошков, так и в случае эпитаксиальных пленок возникает вопрос о термической стабильности их фазовых состояний. В данной работе изучены фазовые и морфологические изменения синтезированных нанопорошков и эпитаксиальных пленок h-LuFeO<sub>3</sub> в ходе изотермических отжигов при температурах 600-1200°C.

Наночастицы h-LuFeO<sub>3</sub> были получены сольвотермальным методом, используя дипивалоилметанаты лютеция и железа в качестве прекурсоров. Показано, что увеличение степени заполнения автоклава и времени изотермической обработки (Т?) способствует повышению кристалличности полученных образцов. Нанопорошки h-LuFeO<sub>3</sub> были также синтезированы цитратно-нитратным методом, для обеих предысторий установлены температуры начала кристаллизации h-LuFeO<sub>3</sub>.

Пленки h-LuFeO<sub>3</sub> синтезированы на монокристаллических подложках иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ) методом химического осаждения из паров металлоорганических прекурсоров (МOCVD). При этом были получены пленки h-LuFeO<sub>3</sub> двух различных толщин при одновременном осаждении на подложки с гексагональной и квадратной симметрией поверхности роста – YSZ(111) и YSZ(100). Показано, что пленки, как меньшей, так и большей толщины на подложке с гексагональной симметрией остаются в пределах критической толщины (h<sub>c</sub>) эпитаксиальной стабилизации h-LuFeO<sub>3</sub>, тогда как на подложках с квадратной симметрией они превысили критическую толщину, выше которой на поверхности гексагональных пленок образуется фаза o-LuFeO<sub>3</sub>.

Исследована стабильность фазы h-LuFeO<sub>3</sub> в виде наночастиц и пленок по отношению к переходу в o-LuFeO<sub>3</sub> при высокотемпературном отжиге. Установлено, что наночастицы h-LuFeO<sub>3</sub> менее термостабильны, чем пленки на всех видах подложек, и это различие связано с возможностью рекристаллизации при отжиге: фазовый переход наночастиц сопровождается их увеличением в размере, тогда как толщина эпитаксиальной пленки h-LuFeO<sub>3</sub> остается неизменной, и если она не превышает h<sub>c</sub>, то ее фазовый состав не изменяется в процессе высокотемпературного отжига. Видимые изменения наблюдаются лишь в пленках с толщиной >h<sub>c</sub>, на поверхности которых происходит рекристаллизация и плавление островковых частиц o-LuFeO<sub>3</sub>, образовавшихся при осаждении, тогда как гексагональный слой остается без изменений.

*Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.*

## Разработка и исследование синтеза шихты ниобата лития $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Y}$ используемой для выращивании монокристаллов высокого оптического качества

Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г., Палатников М.Н.  
ИХТРЭМС КНЦ РАН, Россия, 184209, Анатиты, Академгородок, 26а  
e-mail: s.masloboeva@ksc.ru

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата лития (НЛ) находят широкое применение в качестве функционального материала в акусто- и оптоэлектронике, интегральной, лазерной и нелинейной оптике. Модифицирование свойств НЛ возможно за счет его легирования одной или несколькими примесями Mg, Zn, Sc, In, Hf, редкоземельными элементами и др. Однако получение методом Чохральского структурно и оптически однородных кристаллов требует особого подхода к подготовке шихты, из которой выращиваются монокристаллы  $\text{LiNbO}_3$ .

На основе проведенных исследований разработана технологическая схема (рисунок) получения монофазной шихты НЛ, легированной одновременно двумя примесями цинком и иттрием с заданными концентрациями допирующих примесей. Определены оптимальные условия синтеза шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Y}$  с предварительным получением прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Y}$  на основе золь-гель метода. Данными рентгенофазового анализа подтверждена монофазность шихты, а методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией доказано химически однородное распределение примесей в ней.

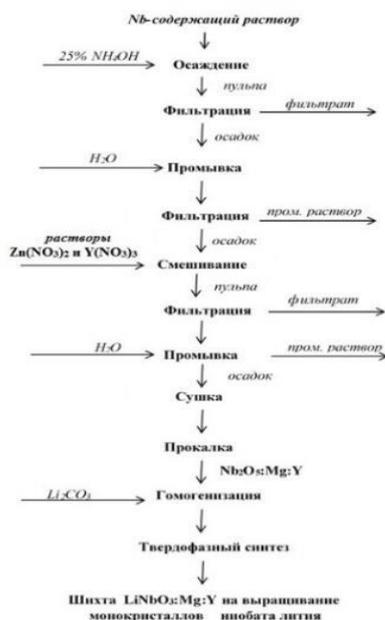


Рисунок. Технологическая схема получения шихты  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Y}$

Синтезированная по разработанной технологической схеме шихта  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Y}$  использована в процессе выращивания методом Чохральского монокристаллов ниобата лития. Результаты важны для анализа структурных и оптических свойств монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}:\text{Y}$ , полученных методами гомогенного (из прекурсоров  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Zn}:\text{Y}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) и прямого легирования (из оксидов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ). Это будет служить основой при выборе промышленной технологии получения легированных монокристаллов ниобата лития для различных областей техники.

## Твердофазная циклизация дипептидов L-аланил-L-лейцин и L-лейцил-L-аланин

Миргазиева Э.Р., Зиганшин М.А.

*Казанский Федеральный Университет, Казань, Россия*

*e-mail: mirgazieva02@mail.ru*

В настоящее время все больший интерес исследователей вызывают наноструктуры, сформированные в результате самоорганизации линейных дипептидов. Такие структуры являются биосовместимыми и обладают низкой токсичностью. Наиболее популярным методом получения таких наноструктур является термообработка олигопептидов, но вместе с тем при их нагревании происходят также другие процессы, в том числе – химическая реакция с образованием других соединений, обладающих иными свойствами. Поэтому для корректного применения термической обработки в таких системах необходима информация о критических температурах, выше которых начинаются процессы химических превращений. Повышенный интерес обусловлен тем фактом, что в ходе химической реакции могут быть получены 2,5-дикетопиперазины, или циклические дипептиды, которые нашли широкое применение в различных областях медицины и технологий. Таким образом, изучение термических свойств олигопептидов позволит разработать новые методы синтеза циклических дипептидов, обладающих важными прикладными свойствами.

В настоящей работе впервые были изучены реакции циклизации дипептидов L-аланил-L-лейцин и L-лейцил-L-аланин в твердой фазе при нагревании. Были определены критические температуры начала реакций. В рамках неизотермической кинетики был проведен расчет кинетических параметров данных реакций, включая энергию активации, множитель Аррениуса, определены кинетические модели, описывающие эти реакции.

Структуры продуктов твердофазных реакций были доказаны рядом физических и физико-химических методов: ИК- и ЯМР- спектроскопии, масс-спектрометрии и спектроскопии кругового дихроизма.

Различия способности к самосборке линейных и циклических дипептидов были показаны методом АСМ.

*Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда №24-23-00473.*

# Синтез, структура и физико-химические свойства висмут и ванадий замещенных шеелитоподобных молибдатов кальция/стронция

Михайловская З.А.<sup>1,2</sup>, Климова А.В.<sup>1</sup>, Буянова Е.С.<sup>1</sup>, Петрова С.А.<sup>3</sup>,  
Панкрушина Е.А.<sup>2</sup>

1 - УрФУ, Россия, 620026, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48

2 - ИГГ УрО РАН, Россия, 620110, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского

3 - ИМЕТ УрО РАН, Россия, 620110, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

e-mail: zozoiina@mail.ru

Шеелитоподобные сложные оксиды с общей формулой  $ABO_4$  в своей структуре содержат 8-ми координированные катионы  $A^{n+}$  и анионные комплексы  $(BO_4)^{n-}$ . [1-4]. При этом гибкость замещения А и В подрешеток результирует многообразные по составу и структурным подтипам сложные оксиды, которые обладают самыми разнообразными функциональными характеристиками. В случае двухзарядного иона  $A^{2+}$  замещение трехзарядным ионом  $M^{3+}$  широкие области существования твердых растворов в большинстве случаев наблюдаются для систем, не содержащих дополнительные междоузельные позиции кислорода, как то катиондефицитные системы типа  $A_{1-1.5x}M_x\Phi_{0.5x}VO_4$  [3-4] или допированные системы  $A_{1-x}M^{1+x}M^{3+x}VO_4$  или  $A_{1-x}M^{3+x}B_{1-x}M^{5+x}O_4$  [1-2]. В настоящей работе были синтезированы и разносторонне описаны сложные оксиды составов  $(Ca/Sr)_{1-1.5x-y}M_{x+y}\Phi_{0.5x}Mo_{1-x}V_yO_4$ , являющихся результатом сочетания катиондефицитного и компенсационного механизмов допирования. В качестве крайних соединений при этом выступали  $(Ca/Sr)MoO_4$  ( $x, y = 0$ ),  $BiVO_4$  ( $x = 0, y = 1$ ),  $1/3*Bi_2Mo_3O_{12}$  ( $x = 2/3, y = 0$ ). Синтез осуществлялся по стандартной керамической технологии в диапазоне температур 500-680° С и методом соосаждения. Границы областей гомогенности воспроизводимы и не зависят от способа синтеза, границы областей представлены графически. С помощью порошковой рентгеновской и нейтронной (для избранных составов) дифракции выявлены широкие области существования шеелитоподобной (пр. гр.  $I 4_1/a$ ), и упорядоченной шеелитоподобной (УШ) фаз. Упорядочение структуры при этом наблюдается для составов с высоким содержанием висмута и катионных вакансий, и связано с селективным размещением висмута в одной из позиций подрешетки А. Для аналогичных соединений, допированных РЗЭ таких закономерностей не наблюдается. Методом Рамановской спектроскопии показано, что значительное искажение подрешетки В вызвано в большей степени допированием висмутом и в меньшей степени - ванадием. В УШ-фазе указанные искажения частично снимаются. Методом импедансной спектроскопии выявлена корреляция проводящих и диэлектрических характеристик с локальными искажениями структуры. Определены величины запрещенных зон сложных оксидов, проведен расчет электронных спектров. Описаны пигментные характеристики составов и показана фотокаталитическая активность некоторых замещенных молибдатов.

## Литература

1. Yang X., Wang Y., Wang N. et al. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*: 2014, 25, 3996.
2. Xie J., Yang P., Yuan H. et al. *J. Cryst. Growth*: 2005, 275, 474.
3. Haque M.M., Kim D.-K. *Mater. Lett.*: 2009, 63, 793.
4. Tomaszewicz E., Kaczmarek S.M., Fuks H. *Mater. Chem. Phys.*: 2010, 122, 595.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГГ УрО РАН, тема 124020300057-6. Автор благодарит ЦКП «Геоаналитик» за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

## Фазообразование в системе $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$ в условиях гидротермальной обработки

Мурашкина Н.И., Альмяшева О.В.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина)  
e-mail: umarecat@mail.ru*

Основными факторами, определяющими характер твёрдофазного взаимодействия в низкотемпературной области, по-видимому, являются кинетическая заторможенность вследствие отсутствия быстрых путей массопереноса и невыраженность эффектов энтропийной стабилизации фаз, так как при низких температурах мало влияние энтропии на величину энергии Гиббса. В условиях низких температур фазообразование требует либо длительного времени, либо наличия в реакционной системе подвижной среды, обеспечивающей высокую скорость диффузии. В качестве такой среды может выступать гидротермальный флюид.

В работе на примере получения нанокристаллических частиц в системе  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  рассмотрены особенности процессов формирования нанокристаллов, а также установления равновесного и метастабильных состояний в условиях гидротермальной обработки.

Материалы на основе системы  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  представляют интерес и с точки зрения перспектив использования в различных областях промышленности, в частности, в катализе, фотовольтаике, оптоэлектронике, медицине и пр. Отметим, что диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) является одним из наиболее активно используемых оксидов в катализе, фотовольтаике и оптоэлектронике. Допирование  $\text{TiO}_2$  представляется одной из наиболее перспективных стратегий повышения функциональных характеристик материалов на его основе. Литературные данные свидетельствуют, что  $\text{Fe}^{3+}$  может заметно влиять на функциональные характеристики материалов на основе диоксида титана.

В качестве исходных для гидротермальной обработки материалов использовались гидроксиды железа и титана, полученные путём совместного осаждения из водных растворов солей соответствующих металлов раствором гидроксида аммония. Соотношение компонентов в системе в (пересчете на оксиды) составляло  $(1-x)\text{TiO}_2$ - $x\text{Fe}_2\text{O}_3$  (где  $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ). Синтезированные на первой стадии рентгеноаморфные образцы подвергали гидротермальной обработке при температуре  $160^\circ\text{C}$  и давлении около 70 Мпа. Продолжительность изотермической выдержки составляла от 3 до 24 часов. В качестве гидротермального флюида использовали дистиллированную воду.

Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включавшем рентгенофлуоресцентный анализ, порошковую рентгеновскую дифрактометрию, сканирующую электронную микроскопию.

На основании анализа полученных данных показано влияние химического состава исходных солей металлов и условий синтеза на фазовый состав, структурные параметры, размер кристаллитов порошков, формирующихся в системе  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Предложены механизмы образования и причины устойчивости метастабильного состояния формирующихся фаз.

*Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории Новых неорганических материалов ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН за помощь в исследованиях методом рентгеновской дифракции, а также В.И. Альмяшеву за помощь в определении элементного состава методом энерго-дисперсионного микроанализа.*

## Исследование фазообразования в реакциях иридия с $ZrC$ и $ZrB_2$

Никифоров Я.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.

ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия

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

Конструкционные керамические материалы, предназначенные для эксплуатации в экстремальных условиях, подвержены окислению, и потому ведутся поиски по обеспечению антиокислительной защиты таких материалов. Одна из предложенных концепций – использование покрытий на основе иридия, который медленно окисляется и является эффективным диффузионным барьером для кислорода. В настоящее время имеется мало информации о реакционной способности иридия по отношению к тугоплавким карбидам и боридам при высоких температурах. В данной работе мы ставим целью исследование фазового состава продуктов реакций иридия с карбидом и диборидом циркония.

Реакции иридия с карбидом и диборидом циркония изучались на порошкообразных исходных веществах, которые смешивались в заданном мольном соотношении, нагревались и выдерживались при заданной температуре (от 1000 до 1900°C) в инертной атмосфере.

Было показано, что иридий реагирует с карбидом циркония, начиная с 1000°C, а реакция протекает в твердофазном режиме. В результате образуется лишь одна интерметаллической фаза  $ZrIr_3$ , а также углерод, независимо от мольного соотношения реагентов. Фаза интерметаллида представляет из себя ряд твердых растворов  $Zr_{1-x}Ir_{3+x}$ , надстехиометричный по иридию (75,3-77,5 моль. %).

В реакции диборида циркония с иридием наблюдается более сложное поведение. До 1300°C взаимодействие протекает в твердой фазе с образованием соединения  $ZrIr_3B_{0,5}$  и боридов иридия  $IrB_{0,9}$  и  $IrB_{1,1}$ . При 1300°C и более высоких температурах взаимодействие протекает через промежуточную жидкую фазу, а состав продуктов зависит от соотношения реагентов. При мольном соотношении  $Ir:ZrB_2$  3:1 (а также и при меньшем содержании иридия) образуются три тройные боридные фазы (Рис. 1а), а при повышении содержания иридия до соотношения 21:5 формируются две тройные фазы (Рис. 1б).

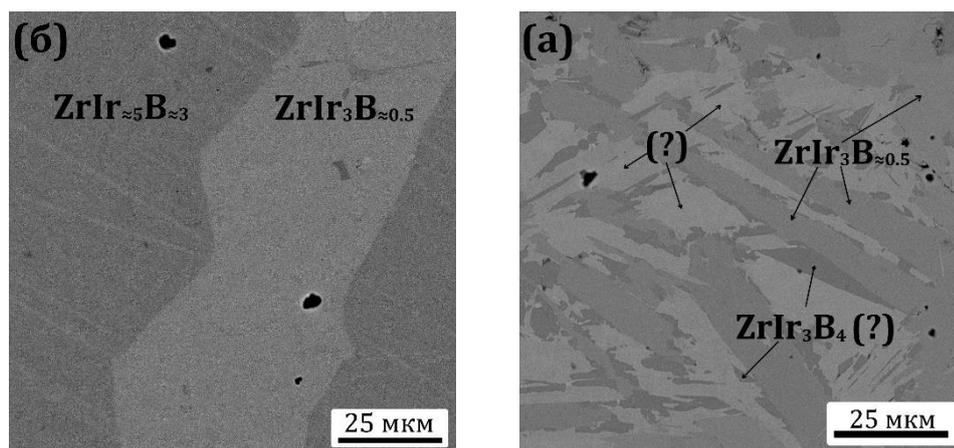


Рисунок 1. СЭМ снимки продуктов реакций Ir и  $ZrB_2$ : а – мольное соотношение 3:1, б – мольное соотношение 21:5.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект 23-19-00212.

# Синтез, кристаллическая структура и низкоразмерные магнитные свойства $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$

Овчаренко Е.И., Шванская Л.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: ovchevgeny@gmail.com

Низкоразмерные магнетики являются объектами интенсивных исследований из-за разнообразия демонстрируемых квантовых состояний, вызванных сильной анизотропией магнитных обменных взаимодействий [1]. В результате поискового синтеза в системе Cs-Ni-V-Cl-O получены монокристаллы нового ванадат-хлорида цезия и никеля,  $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$ , обладающего низкоразмерным магнитным поведением.

Синтез проводился в гидротермальных условиях при температуре  $230^\circ\text{C}$  и давлении до 300 атм. в нейтральной среде в стальных автоклавах с фторопластовыми футеровками. В качестве исходных компонентов использовали  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{CsCO}_3$ , взятые в стехиометрических соотношениях. Нагрев осуществлялся со скоростью  $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ , выдержка при целевой температуре в течение 12 суток с последующим охлаждением со скоростью 6 град./ч. до температуры  $120^\circ\text{C}$ . В результате были получены коричневые призматические кристаллы  $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$  размером до 1.5 мм (рис.1а). В качестве сопутствующей фазы идентифицирована  $\text{CsNiCl}_3$ .

По данным монокристаллической рентгеновской дифракции (дифрактометр XCalibur, Mo  $K\alpha$  – излучение)  $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$  кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр.  $I2/a$  с параметрами элементарной ячейки:  $a = 6.9801(2)$ ,  $b = 10.3799(3)$ ,  $c = 9.7026(3)$  Å,  $\beta = 99.642(3)^\circ$ ,  $V = 693.05(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $R = 2.3\%$ . Выявленной структурной особенностью  $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$  являются цепочки из  $[\text{NiO}_4\text{Cl}_2]$  искаженных октаэдров, связанных вершинами, в которых располагаются атомы хлора. Атомы ванадия находятся в тетрагонально-пирамидальном окружении по кислороду.  $\text{VO}_5$  пирамиды делят общие ребра, формируя зигзагообразные ленты, вытянутые вдоль оси  $a$ . Ванадий- и никель-хлор-кислородные одномерные фрагменты связываются с образованием каркаса (рис. 1б). Связь осуществляется по вершинам, так что вершины соседних  $\text{NiO}_4\text{Cl}_2$  октаэдров замыкаются на вершинах соседних  $\text{VO}_5$  пирамид в ленте. Каркас имеет каналы вдоль направлений  $[001]$  и  $[100]$ , в которых локализуются атомы цезия. По данным измерения магнитной восприимчивости и теплоемкости  $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$  не показывает магнитного упорядочения до температуры 2 К, демонстрируя поведение фазы Холдейна.

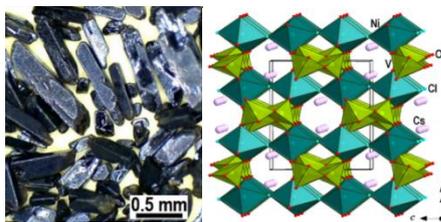


Рисунок 1.  $\text{CsNiV}_2\text{O}_6\text{Cl}$ : (а) фото призматических кристаллов; (б) каркасная кристаллическая структура в аксонометрической проекции.

## Литература

1. Васильев А.Н., Волкова О.С., Зверева Е.А., Маркина М.М. Низкоразмерный магнетизм. М: Физматлит, 2018. 300 с.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.

# Роль pH реакционной среды в образовании нанокристаллических фаз в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$

Осминина А.А.<sup>1,2</sup>, Еловиков Д.П.<sup>1</sup>

1 - ИХС РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, д. 2

2 - СПбГТИ(ТУ), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

e-mail: alenaosminina3001@gmail.com

Низкотемпературная химия пользуется широкой популярностью ввиду содержания большого разнообразия методов и подходов к синтезу соединений и функциональных материалов на их основе. Отсюда появляется необходимость изучения влияния различных факторов на особенности протекания химических превращений, в частности, величины pH [1]. В данной работе рассмотрено влияние pH растворов и суспензий на процессы формирования оксидных соединений в системе  $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ .

Синтез образцов с величиной pH 2.0, 8.0 и 12.0 водно-солевых суспензий проводили двумя методами: методом осаждения при  $T=25^\circ\text{C}$ , и гидротермальной обработкой при  $T=200^\circ\text{C}$  в течение 20 ч.

По результатам рентгенодифракционных исследований сделан вывод о том, что величина pH и температура играют важную роль в процессах формирования соединений в заданной системе. Так, в условиях осаждения при комнатной температуре и величины pH=2.0 водно-солевой суспензии можно заметить появление рефлексов кристаллического  $\text{ViPO}_4$  с ксимиангито-подобной структурой. При увеличении величины pH с 2.0 до 8.0 и 12.0, ярко-выраженные рефлексы кристаллического соединения отсутствуют. Гидротермальная обработка полученных при комнатной температуре водно-солевых суспензий приводит к образованию новых кристаллических соединений.

При изотермической выдержке водно-солевой суспензии с величиной pH = 2.0, наблюдается перестройка структуры  $\text{ViPO}_4$  из гексагональной в низкотемпературную моноклинную модификацию. Стоит отметить, что средние размеры кристаллитов увеличиваются с 64 до 73 нм, а средняя длина агрегированных частиц - с 1 до 2 мкм. Гидротермальная обработка водно-солевых суспензий, содержащих аморфные вещества, полученные при комнатной температуре в условиях осаждения при pH 8.0 и 12.0, приводит к образованию кристаллических соединений:  $\text{Vi}_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$  (со средним размером кристаллитов 62 нм) с петижанитоподобной структурой и кубического  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  (со средним размером кристаллитов 70 нм), с включением в структуру фосфора, соответственно.

Термодинамический расчет водно-солевой системы  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  показал области устойчивости соединений в зависимости от величины pH. Эти результаты сопоставимы с полученными экспериментальными данными.

## Литература

1. Elovikov D.P., Nikiforova K.O., Tomkovich M.V., Proskurina O.V., Gusarov V.V. *Inorganica Chimica Acta*, 2024, 561, 121856.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-13-00445. Авторы благодарят Инжиниринговый центр СПбГТИ(ТУ) за предоставленную возможность использования приборной базы.

## **Процессы ориентированного присоединения при формировании наночастиц широкозонных полупроводников как инструмент управления их фотокаталитической активностью**

Подурец А.А., Ткаченко Д.С., Скрипкин Е.В., Мешина К.И., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмолловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет*

*e-mail: o.osmolovskaya@nanolabspb.ru*

С активным развитием промышленности, сельского хозяйства и медицины всё больший объем загрязнителей представляют циклические органические соединения (ЦОС). Для их безотходного и экологичного удаления из сточных вод в последнее время предлагается использовать фотокаталитическое разложение, происходящее в присутствии полупроводниковых частиц под действием излучения, что предполагает разработку подходов к быстрому, недорогому и масштабируемому синтезу фотокатализаторов.

Наноразмерные фотокатализаторы получали методом осаждения, а также в гидротермальных условиях; для регулирования их морфологических и структурных параметров были разработаны оригинальные синтетические подходы, основные на варьировании процедуры смешения исходных реагентов, температурного режима синтеза, состава реакционной среды. Параметры наночастиц были изучены комплексом физико-химических методов; процесс фотодеградации органических загрязнителей различной химической природы был тщательно изучен с помощью разработанного протокола.

Установлено, что эффективность разложения загрязнителей в присутствии наночастиц определяется сочетанием двух факторов – их фотокаталитической производительностью (зонная структура фотокатализатора должна соответствовать используемому источнику излучения; необходимо обеспечить эффективное разделение заряда, чтобы формирующиеся электроны и дырки могли мигрировать на поверхность) и выгодностью взаимодействия между поверхностью фотокатализатора и молекулой ЦОС (для облегчения деградации необходимо формирование активированного комплекса на поверхности). Для производства подобных фотокатализаторов необходимо разрабатывать подходы, позволяющие контролируемо получать частицы с определенным соотношением граней и количеством кислородных вакансий и дефектов.

Оптимальным для реализации такого запроса является процесс ориентированного присоединения, основанный на получении первичных структурных блоков (ПСБ) – кристаллических наночастиц – методом осаждения, и последующем инициировании их срастания по одинаковым кристаллографическим граням. Форма конечных частиц (сферы, кубы, стержни, цветки и т.п.) определяется природой фотокатализатора (оксид цинка и диоксид олова) и тем, насколько выгодно взаимодействие ПСБ по тем или иным граням. Установлено, что последним параметром можно управлять либо путем изменения параметров элементарной ячейки ПСБ за счет варьирования условий их получения, либо путем добавления в реакционную смесь ионов-регуляторов, экранирующих взаимодействие ПСБ по одной или обоим граням, либо с использованием обоих подходов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проекты 23-23-00408 и №23-23-00220. Автор благодарит ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «ОЛМИ», «ФМИП», «ИТКМ», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.*

# Растворимость и селективность кристаллизации комплексного сульфата скандия и калия

Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Липина О.А.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Редкие металлы (PM, RE) применяются в наиболее передовых отраслях промышленности от металлургии, электроники, электротехники до медицины. Поэтому актуален поиск перспективного сырья и новых технологии создания энергоэффективных востребованных продуктов. Для оценки селективности фазообразования и степени разделения рассеянного скандия и макрокомпонентов (Fe, Al, Zr, Ti и др.), содержащихся в рудах и концентратах, используются методы растворимости, выщелачивания и перекристаллизации в растворах серной кислоты, как дешевого и доступного реагента. В системе  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4$  установлено образование двух соединений  $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$  и  $\text{K}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ , имеющих разные области кристаллизации, морфологию, кристаллическую структуру и др. свойства. Растворимость  $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$  в воде составляет  $6.2 \cdot 10^{-3}$  моль/л [1]. В работе показано (см. рис. 1), что в слабокислых растворах до 0.75 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  растворимость  $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$  немного повышается и резко снижается до  $6.9 \cdot 10^{-3}$  моль/л с повышением кислотности до 6.5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Экспериментальные данные обработаны с использованием методов оценки растворимости, учитывающих изменение ионной силы и присутствие одноименных ионов. Первый фактор способствует росту растворимости (расчет 1) с увеличением кислотности растворов. Затем превалирующим оказывается второй вклад, отражающий содержание ионных форм кислоты (расчет 2). При этом наблюдается небольшое отличие экспериментальных и расчетных значений. Условия минимальной растворимости используются для повышения выхода скандия и разделения скандия от примесей металлов (Fe, Al, Zr, Ti) при переработке скандий-содержащего концентрата, полученного карбонизацией красного шлама глиноземного производства [2].

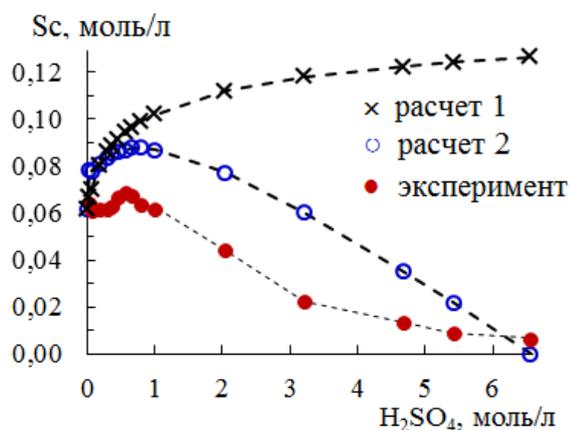


Рисунок 1. Растворимость  $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$

## Литература

1. Pasechnik L.A., Lipina O.A., Medyankina I.S. et al. *J. Alloys Compd.*, 2024, 984, 173968.
2. Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Chufarov A.Yu. et al. *Hydrometallurgy.*, 2021, 202, 105597.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-29-20278.

## Получение наночастиц многокомпонентных оксидов совместным электрическим взрывом проволок

Агафонов Г.О.<sup>1,2</sup>, Сулиз К.В.<sup>1</sup>, Пустовалов А.В.<sup>1,3</sup>, Первиков А.В.<sup>1</sup>

1 - Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

2 - НИ Томский государственный университет

3 - НИ Томский политехнический университет

e-mail: pervikov@list.ru

Порошки на основе наночастиц многокомпонентных оксидов (МО) представляют собой новый класс функциональных материалов. Интерес к синтезу порошков на основе наночастиц МО обусловлен возможностью получения на их основе материалов с новыми или улучшенными функциональными свойствами [1]. Это указывает на необходимость разработки новых, и усовершенствования существующих методов синтеза наночастиц МО. Электрический взрыв проволок (ЭВП) является эффективным методом получения порошков на основе широкого спектра наночастиц различного состава. Ранее, нами было показано, что совместным ЭВП различных металлов и сплавов могут быть получены наночастицы многокомпонентных сплавов [2,3].

Целью данной работы являлось определение возможностей совместного ЭВП различных металлов/сплавов применительно к получению наночастиц МО.

В качестве объекта исследования выбран состав, содержащий следующие металлы: Fe, Ni, Co, Cr, Cu. Для получения наночастиц указанного состава использовался совместный ЭВП проволок сплавов 29 НК, X15H60 и меди различных диаметров, что позволяло регулировать соотношение металлов в наночастицах: Fe – 41-26, Ni – 38-29, Co – 6-5, Cr – 6-5, Cu – 33-9 ат. %. Взрыв проволок осуществлялся в кислородсодержащей атмосфере (буферный газ - Ar+25% об. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>+25% об. O<sub>2</sub>, He+25% об. O<sub>2</sub>) при давлении 0.3 МПа.

Определение фазового состава образцов показало, что образцы наночастиц ВЭО содержат две кристаллические структуры с пространственными группами Fd3m и Fm3m. Установлено, что с уменьшением среднего размера наночастиц объемное содержание фазы со структурой Fm3m увеличивается. Данные просвечивающей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа показали, что наночастицы имеют сферическую форму со средним размером порядка 30-45 нм и относительно однородное распределение металлов по объему.

Полученные результаты показывают, что совместный ЭВП различных металлов/сплавов может быть использован для получения наночастиц МО.

### Литература

1. Liang Zang, Jiru Jia, Jianhua Yan. *Small*, 2024, 1(11), 71.
2. Сулиз К.В., Первиков А.В. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2023, (15), 851.
3. Сулиз К.В., Сдобняков Н.Ю., Первиков А.В. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2023, (15), 861.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-29-00638, <https://rscf.ru/project/24-29-00638/>. Авторы благодарят ЦКП ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ» за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.*

# Теоретический анализ и синтез кислород-ионного проводника $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

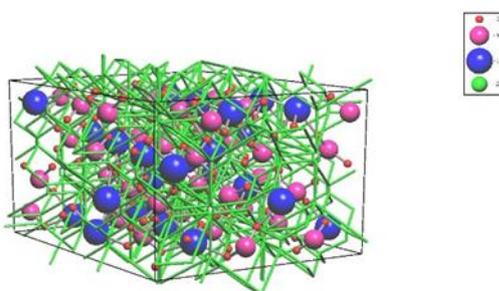
Плешаков К.Д., Дворянова Е.М.

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

e-mail: pleshakovkd2001@mail.ru

Кислород-ионные проводники на основе лантана и молибдена широко используются в твердооксидных топливных элементах в качестве твердых электролитов. Твердооксидный топливный элемент – устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую. Для данных соединений характерны высокая кислород-ионная проводимость, структурная стабильность и средние интервалы рабочих температур (600-800 °С) [1,2].

Для структуры  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  был осуществлен геометрико-топологический анализ методом разбиения Вороного с учетом всех атомов, исключая атомы кислорода. Сетка пустот и каналов, получившаяся в результате разбиения, соответствует карте миграции иона кислорода. Анализ показал, что миграция ионов будет осуществляться по трехмерным каналам.



**Рисунок 1.** Структура  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  с трехмерной картой миграции

Далее был проведен расчет энергии миграции иона кислорода при помощи метода валентных усилий. Энергия была рассчитана для одномерных, двумерных и трехмерных каналов. Расчет подтвердил результат геометрико-топологического анализа. Трехмерные каналы являются энергетически выгодными для переноса ионов.

**Таблица 1.** Расчет энергии миграции иона  $\text{O}^{2-}$  для  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

Соединение	$E_m(\text{O}^{2-})$ , эВ		
	1D	2D	3D
$\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$	0,33	0,46	0,46

Ионный проводник  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  был синтезирован гидротермальным методом. Исходными компонентами являлись  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{HNO}_3$ . Синтез был проведен в течении 2 часов при температуре 180 °С. Результат синтеза был подтвержден с помощью рентгенофазового анализа.

## Литература

1. Mahato N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*, 2015, 72, 141-337.
2. Georges S. et al. The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: overview and recent results. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2004, 7(1), 51-58.



## **Работающие под видимым светом высокоэффективные фотокатализаторы на основе наночастиц Ni-SnO<sub>2</sub> различной формы**

**Подурец А.А., Агапов И.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.**

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: anastasiia.podurets@gmail.com*

Рост загрязнения воды в 21 веке представляет серьезную угрозу для здоровья человека и окружающей среды. С увеличением количества циклических органических соединений (ЦОС) необходимо адаптировать традиционные системы очистки под современные задачи, что требует разработки новых альтернативных подходов безотходной утилизации загрязнителей. В настоящее время фотокатализ считается одним из оптимальных методов разложения ЦОС, а использование широкозонных полупроводниковых катализаторов на основе наночастиц SnO<sub>2</sub> демонстрирует высокую эффективность в многочисленных фотокаталитических системах. Современные исследования показали, что допирование наночастиц SnO<sub>2</sub> ионами Ni<sup>2+</sup> позволяет перевести фотокатализ в видимую область спектра и эффективно избавиться от загрязнителей без использования УФ источника, что делает процесс безопасным и экологичным. Тем не менее, вопрос направленного синтеза фотокатализатора с заданными параметрами для очистки систем различного состава остается малоизученным. Цель работы — исследовать, как условия синтеза влияют на морфологические и структурные параметры наночастиц Ni-SnO<sub>2</sub>.

Для этого нами была разработана методика синтеза наночастиц Ni-SnO<sub>2</sub> на основе метода осаждения в комбинации с пост-синтетической гидротермальной обработкой (ГТО) предварительно полученной суспензии с концентрацией допанта 11 мол.%. Наночастицы были охарактеризованы набором физико-химических методов: РФА, ИК, БЭТ, ПЭМ. Показано, что ГТО приводит к получению наностержней, размеры которых зависят от условий получения исходной суспензии. Оценка количества структурных дефектов и кислородных вакансий была проведена с использованием данных КР-спектроскопии и РФЭС, а также с помощью квантово-химических расчетов. Разработана методика верификации положения допанта в кристаллической структуре с использованием разработанного нами оригинального расчетного подхода, продемонстрировано, что фотокаталитическая активность наночастиц обусловлена наличием в запрещенной зоне дополнительных уровней.

Исследование фотокаталитических свойств полученных материалов было проведено по ранее разработанному нами протоколу. На примере промышленно важных красителей, таких как метиленовый синий, родамин 6G, метиловый фиолетовый, было показано, что 90% разложения загрязнителя достигается через 60 минут под энергосберегающей лампой, где скорость деградации зависит от энергии взаимодействия поверхность наночастицы – молекула красителя. Учитывая высокую фотокаталитическую активность в смеси красителей, а также перспективы в области антибактериальной очистки, данные наночастицы могут быть использованы для создания экологичных multifunctional фотокатализаторов.

*Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава и вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.*

## Получение и термические свойства сложного алюмината $Dy_2SrAl_2O_7$

Попова В.Ф.<sup>1</sup>, Уголков В.Л.<sup>1</sup>, Усачева У.О.<sup>2</sup>, Тимофеева А.С.<sup>2</sup>, Тугова Е.А.<sup>1,2,3</sup>

1 - ИХС РАН

2 - СПбГТИ (ТУ)

3 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе

e-mail: popova-ihs@mail.ru

Оксиды  $Ln_2SrAl_2O_7$  ( $Ln = PЗЭ$ ) относятся к классу слоистых перовскитоподобных фаз Руддлессдена-Поппера и представляют большой интерес в связи с возможностью их использования в высокотемпературной керамике [1-3]. Анализ работ, посвященных исследованию рассматриваемых сложных оксидов, показал ограниченность данных об их термической устойчивости. Цель работы заключается в систематизации и расширении сведений о термической стабильности оксидов с двухслойным строением, в частности,  $Dy_2SrAl_2O_7$ .

Синтез  $Dy_2SrAl_2O_7$  проводили методом твердофазных химических реакций. Фазовый состав и последовательность фазовых превращений были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Комплексный термический анализ проводили при нагревании со скоростью 20 К в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха  $5 \cdot 10^{-5}$  м<sup>3</sup> в минуту) в интервале температур от 25°C до 1400°C. Анализ выполнялся с использованием держателя образцов типа «TG+DSC» на установке комплексного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH. Дилатометрические испытания были выполнены на дифференциальном дилатометре DIL 402 E в воздушной среде при скорости нагрева 10 град/мин.

В работе проведено исследование условий, процессов формирования и термической устойчивости сложного алюмината  $Dy_2SrAl_2O_7$ . Показано, что в условиях твердофазной реакции образование  $Dy_2SrAl_2O_7$  фиксируется при 1300°C.

Впервые охарактеризована термическая устойчивость сложного алюмината  $Dy_2SrAl_2O_7$ . Анализ дифрактограммы образца  $Dy_2SrAl_2O_7$ , закаленного с использованием высокотемпературного микроскопа, показал, что  $Dy_2SrAl_2O_7$  плавится с разложением ( $T_{пл.} = 1750$  °C). Впервые определен коэффициент термического расширения соединения  $Dy_2SrAl_2O_7$ , составивший  $10 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. Согласно предварительным результатам дифференциальной сканирующей калориметрии показано наличие фазового перехода у  $Dy_2SrAl_2O_7$ , фиксирующегося при 1400 °C.

### Литература

1. Popova V.F., Tugova E.A. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, 68(10), 1482.
2. Yuan J., Dong Sh., Jiang J., Deng L., Cao X. *Corrosion Science*, 2022, 197, 110032.
3. Zvereva I., Smirnov Yu., Gusarov V., Popova V., Choynet J. *J. Solid State Sci.*, 2003, 5, 343.

Авторы благодарят за поддержку исследований в области изучения фазовых равновесий тугоплавких оксидных систем В.В. Гусарова.

## Синтез и физические свойства $\text{Cu}_y\text{Cr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ ( $x=0.1, 0.2$ ; $y = 0, 1$ )

Постников М.С.<sup>1</sup>, Шкварин А.С.<sup>1</sup>, Меренцова К.А.<sup>1</sup>, Меренцов А.И.<sup>1</sup>,  
Волегов А.С.<sup>2</sup>, Стариченко Д.В.<sup>1</sup>, Титов А.Н.<sup>1</sup>

1 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - УрФУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: mithanya0403@gmail.com

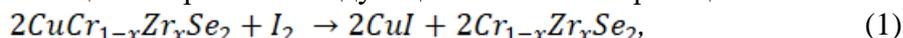
Наиболее известное устойчивое соединение системы  $\text{Cu-CrSe}_2$  –  $\text{CuCrSe}_2$  можно рассматривать как результат интеркаляции меди в слоистую решётку  $\text{CrSe}_2$ , где слои  $\text{Se-Cr-Se}$  с октаэдрически координированным хромом формируют решётку-хозяина. Медь занимает межслоевое пространство, заполняя, в зависимости от температуры тетраэдрически и/или октаэдрически координированные селеном позиции. При комнатной температуре медь сосредоточена в тетраэдрических позициях, заполняя только одну тетраплоскость. Кристаллическая структура такой фазы описывается пространственной группой  $R\bar{3}m$ , ромбоэдрической сингонии

Псевдо-интеркалированная природа меди позволяет экстрагировать медь при комнатной температуре вплоть до состава  $\text{CrSe}_2$ , сохраняя основной структурный мотив.

Предполагается, что частичное замещение атомов  $\text{Cr}$  немагнитными атомами  $\text{Zr}$  должно облегчить ферромагнитное взаимодействие в подрешетке  $\text{Cr}$  с сохранением нецентросимметричной кристаллической структуры.

Целью данной работы является синтез системы  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ , химическая экстракция меди из данной системы и сравнение физических свойств, таких как магнитная восприимчивость и электронный парамагнитный резонанс, до и после извлечения меди.

Синтез материалов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) выполнялся в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре  $1050$  °С в течении 7 дней методом твердофазной реакции из простых элементов. Однородность материала контролировали рентгенографически. Химическую экстракцию выполняли с помощью йода, в качестве окислителя, растворенного в ацетонитриле по следующей химической реакции:



Магнитная восприимчивость изучалась на вибрационном магнитометре Lake Shore 7404 VSM. Электронный парамагнитный резонанс изучался на спектрометре Adani CMS 8400.

По результатам EDX анализа полученные порошки после экстракции не содержат металлическую медь. Рентгеноструктурный анализ при этом показывает изменение сингонии решетки с  $R\bar{3}m$  на  $P\bar{3}m1$ , которая соответствует  $\text{Cr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ .

Из результатов измерений магнитной восприимчивости следует, что при экстракции меди исчезает переход в спиновое стекло. А ферромагнитный переход происходит при более высоких температурах вплоть до комнатной. Результаты электронного парамагнитного резонанса хорошо согласуются с данными магнитной восприимчивости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00361)*

## Исследование бинарной нуклеации изониазида и янтарной кислоты из пересыщенного пара с образованием со-кристалла

Протасов А.А.<sup>1,2</sup>, Лосев Е.А.<sup>1,2</sup>

1 - ИХКГ СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: protasov\_arseniy@mail.ru

Одним из способов преодоления резистентности микобактерии туберкулеза и снижения побочных эффектов противотуберкулезных препаратов [1,2] может служить ингаляционная доставка лекарственного вещества для создания высокой локальной концентрации в пораженных дыхательных путях. Для сохранения стабильности и улучшения физико-химических свойств лекарственных веществ в фармацевтике широко используют со-кристаллы [3]. Применение со-кристаллов изониазида и янтарной кислоты в аэрозольной форме может оказать одновременно бактерицидное действие и противовоспалительный эффект.

Настоящая работа посвящена исследованию бинарной нуклеации паров изониазида и янтарной кислоты с образованием со-кристалла в горизонтальном проточном термоконденсационном генераторе. Для определения скорости нуклеации были установлены условия, при которых преимущественно образуется со-кристалл. Состав кристаллической фазы определялся полнопрофильным рентгенофазовым анализом. Зона нуклеации была найдена методом отсечки перенасыщенного пара [4]. Для уточнения зоны нуклеации был построен профиль осадка, конденсирующегося на стенках реактора. Масса осадка на стенке определялась спектрофотометрическим методом. Из профиля осадка на стенке была определена концентрация паров вдоль оси реактора. Температурные аксиальные и радиальные профили были экспериментально получены термопарой. Концентрация аэрозольных частиц со-кристалла на выходе из реактора составила  $7,35 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ , измерения были выполнены с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей ДСА-М. На основе экспериментальных данных было найдено, что скорость нуклеации составила величину  $7,18 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  при средней температуре в зоне нуклеации 334,5 К и среднем перенасыщении 74,9.

### Литература

1. Dartois V.A. Rubin E.J. Anti-tuberculosis treatment strategies and drug development: challenges and priorities. *Nature Reviews Microbiology*, 2022, 20, 685-701
2. Salem A. Khanfar E. Nagy S. Szechenyi A. Cocrystals of tuberculosis antibiotics: Challenges and missed opportunities. *International Journal of Pharmaceutics*, 2022, 623, 19-24
3. Kumar S. Nanda A. Approaches to Design of Pharmaceutical Cocrystals: A Review. *Molecular Crystals and liquid crystals*, 2018, 667(1), 54-77
4. Valiulin S.V. Karasev V.V. Vosel S.V. Onischuk A.A. A study of sulfur Homogeneous nucleation from supersaturated vapor. Determination of surface tension of sulfur nanoparticles. *Kolloidnyi Zhurnal*, 2013, 75(1), 17-29

## Синтез наноразмерного Ni/Co-Zn феррита замещенного La, Gd, Yb

Римский Г.С.<sup>1</sup>, Желудкевич А.Л.<sup>1</sup>, Дубинин Н.А.<sup>1</sup>, Макоед И.И.<sup>2</sup>,  
Доан Фан Тао Тиен<sup>3,1,2</sup>

1 - НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

2 - Брестский государственный университет им. А.С.Пушкина, Брест, Беларусь

3 - Нячангский институт технологических исследований и приложений Вьетнамской академии наук и технологий, Нячанг, Вьетнам  
e-mail: grigorij.rimskij@mail.ru

Ферриты Ni/Co-Zn является одними из наиболее важных и многофункциональных материалов среди различных шпинельных ферритов, который широко используется в индукторах, сердечниках трансформаторов, радарах, медицинской диагностике и других областях [1-2]. Физические свойства ферритов Ni/Co-Zn очень чувствительны к содержанию легирующих примесей, что обеспечивает возможность управлять характеристиками ферритов. В последние годы ионы редкоземельных элементов широко исследуются в отношении характеристик ферритов шпинели Ni/Co-Zn из-за их уникальной электронной структуры и связанных с ней электрических и магнитных свойств, индуцированных 4f-оболочкой ионов [3].

В данной работе золь-гель методом с последующим термическим синтезом получены замещенные лантаном, гадолинием и иттербием Ni/Co-Zn ферриты. Рассчитанные количества нитратов смешивают в дистиллированной воде до получения гомогенного раствора при постоянном перемешивании. После чего к раствор засыпали лимонную кислоту с мольным соотношением нитратов 2:1. Уровень pH раствора поддерживается на уровне 7 с помощью 35% раствора аммиака. Температуру раствора при постоянном перемешивании повышали до 80 °C и выдерживали 8 часов до образования геля. Затем температуру повышают до 140 °C до тех пор, пока не произойдет самовозгорание. Полученный порошок измельчали в яшмовой ступке и спекали при температуре 600 °C в течение 4 часов.

С помощью рентгеновской дифракции обнаружено, что шпинельные ферриты Ni/Co-Zn кристаллизуются в гранецентрированной кубической структуре пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ . Ионы  $RE^{3+} = La, Gd, Yb$  полностью замещаются в структуру кубической шпинели без каких-либо примесных фаз до 5 ат.%, постоянная решетки монотонно возрастает с увеличением содержания  $RE^{3+}$ . Средний размер кристаллитов и микронапряженность для всех образцов оценены методом Уильямсона-Холла, размер частиц всех образцов имеет тенденцию уменьшаться с увеличением концентрации  $RE^{3+}$ , а микронапряженность увеличивается. Результаты EDS подтверждают отсутствие посторонних элементов и соответствие требуемому химическому составу. СЭМ-изображения поверхности показывают, что частицы всех образцов не однородны и имеют пористую структуру.

### Литература

1. Karoly Z., Moczo J., Balla A. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2019, 64(2), 265.
2. Luo G.S., Zhou W., Li J., Zhou Z.Y., Jiang G.W., Li W.S., Tang S., Du Y.W. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2017, 28(10), 7259.
3. Peng Z., Fu X., Ge H., Fu Z., Wang C., Qi L., Miao H. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, 323(20), 2513.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № T24B-003.

## Синтез и исследование магнетизма в мультиферроиках $\text{Vi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ ( $x = 0.05, 0.1$ и $0.3$ ) с использованием высоких давлений

Саламатин Д.А.<sup>1</sup>, Костылева И.Е.<sup>1</sup>, Кичанов С.Е.<sup>2</sup>, Цвященко А.В.<sup>1</sup>

*1 - Институт физики высоких давлений*

*2 - Объединенный институт ядерных исследований*

*e-mail: dasalam@gmail.com*

В мультиферроике  $\text{ViFeO}_3$  антиферромагнитное и ферроэлектрическое упорядочения сосуществуют при комнатной температуре. Благодаря нецентросимметричной кристаллической структуре данного соединения предполагается, что в нём могут наблюдаться линейный магнитоэлектрический эффект и слабый ферромагнетизм. Однако в действительности эти свойства не проявляются, что связано со пространственно модулированной магнитной циклоидой, образуемой магнитными моментами Fe. Эта циклоида может быть подавлена путём замещения Vi на редкоземельный ион. Предполагается, что благодаря своему малому ионному радиусу и большой величине магнитокристаллической анизотропии Tb может приводить к эффективному подавлению магнитной циклоиды.

Нами были синтезированы соединения состава  $\text{Vi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0.05, 0.1, 0.3$ ) с помощью обычного твердофазного синтеза и последующего термобарического отжига при давлении 6 ГПа. Рентгеновская, нейтронная дифракция и спектроскопия комбинационного рассеяния света подтвердили однофазность полученных образцов.

Показано, что полученные соединения обладают улучшенными свойствами. В частности, на 1 ат. % Tb был увеличен предел растворимости в ромбической структуре  $R3c$  соединений  $\text{Vi}_{1-x}\text{Tb}_x\text{FeO}_3$ . На основании измерений нейтронных дифрактограмм при высоком давлении и комнатной температуре, проведенных на ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (г. Дубна), было определено, что структурный фазовый переход в соединениях с  $x = 0.05$  и  $0.1$  происходит примерно при одинаковом объеме элементарной ячейки, около  $368 \text{ \AA}^3$ . Отсюда может быть определен максимальный предел растворимости Tb, который составляет около 11 ат. %. Для достижения этого предела в объемных образцах использование термобарического отжига может являться необходимым. Предполагается, что однофазное соединение с максимальной концентрацией Tb будет иметь наилучшие ферроэлектрические и магнитные свойства.  $\text{Vi}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{FeO}_3$  кристаллизуется в орторомбической структуре типа  $\text{GdFeO}_3$ , которая является стабильной до давлений 3.2 ГПа.

Остаточная намагниченность образца с  $x = 0.1$  синтезированного с использованием высокого давления в два раза выше по сравнению с ранее изучаемыми образцами такого же состава. Также отжиг при высоком давлении существенным образом влияет на микроструктуру (размеры зерен и микронапряжения) полученных мультиферроиков.

*Исследование было выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00014, <https://rscf.ru/project/22-72-00014/>.*

## Фазообразование в системе $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ в условиях низких температур

Стефаненков А.Д.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» имени В.И. Ульянова (Ленина), Россия, 197022, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 5  
e-mail: stefanenkov.199@gmail.com*

Твердые растворы на основе диоксида циркония, обладают высокой анионной проводимостью и низкой теплопроводностью, что обуславливает применение таких материалов в качестве топливных элементов, кислородных сенсоров, термобарьерных покрытий, в качестве тугоплавкой и коррозионностойкой керамики и пр.

Однако при формировании наночастиц переменного состава в условиях «мягкой» химии, т.е. при температурах ниже температуры плавления двумерных неавтономных фаз, обнаруживается ряд особенностей, в настоящий момент не нашедших однозначной трактовки. Например, для материалов  $ZrO_2 - Me_2O_3$ , полученных в условиях «мягкой» химии характерно существование в виде структурных модификаций, не типичных для макрочастиц того же состава. В некоторых случаях у наночастиц твердых растворов на основе  $ZrO_2$  отмечается изменение параметров элементарной ячейки по сравнению с макроразмерными кристаллами переменного состава. Причем, параметры элементарной ячейки, зачастую зависят и от выбранного метода синтеза. Также наблюдается изменение пределов растворимости компонентов при формировании наночастиц переменного состава на основе диоксида циркония при температуре ниже температуры плавления двумерных неавтономных фаз.

В связи с этим представляет интерес проведение комплексное исследование процессов формирования наночастиц переменного состава на основе диоксида циркония при низких температурах, их структурных и морфологических особенностей.

Особое внимание представляет анализ низкотемпературной области диаграмм состояния подобных систем, так как информация о фазовых равновесиях при температурах ниже  $1000^\circ C$  в справочной литературе, как правило, либо не приводится, либо весьма противоречива.

В качестве объектов исследования в данной работе была выбрана система  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ . Исходные композиции в широком диапазоне соотношения компонентов были получены совместным осаждением гидроксидов соответствующих металлов из водных растворов их солей, с последующей гидротермальной обработкой. В качестве гидротермального флюида использовалась дистиллированная вода. Давление составляло 70 МПа. Температура варьировалась в диапазоне  $240 - 450^\circ C$ . Продолжительность изотермической выдержки составляла от 2 часов до 10 суток.

Полученные образцы исследовали комплексом методов физико-химического анализа, включавшем рентгенофлуоресцентный анализ, исследования методом порошковой рентгеновской дифракции, сканирующую электронную микроскопию.

Определены пределы растворимости компонентов в исследованном диапазоне температур. Показано, что в следствие реализуемого в гидротермальных условиях механизма формирования наночастиц при дегидратации гидроксидов и резкого изменения пределов растворимости при переходе от квазидвумерного состояния к трехмерным структурам возможно формирование наночастиц со строением «кристаллическое ядро – аморфная оболочка».

*Автор выражает благодарность О.В. Альмяшевой за постоянное внимание к работе, обсуждение результатов и их трактовки.*

# Золь-гель синтез гетероструктур $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$ с развитой поверхностью

Сушникова А.А.<sup>1</sup>, Валеева А.А.<sup>2</sup>, Ремпель А.А.<sup>1</sup>

1 - Институт металлургии, Екатеринбург, Россия

2 - Институт химии твердого тела, Екатеринбург, Россия

e-mail: sushnikova.ann@gmail.com

Наноструктурированный диоксид титана  $\text{TiO}_2$  является экологически безопасным фотокатализатором, однако ввиду относительно широкой запрещенной зоны (3.0 до 3.3 эВ в зависимости от модификации) активен только под ультрафиолетовым излучением, количество которого всего 3–5% в солнечном свете. Одним из способов смещения спектрального отклика  $\text{TiO}_2$  является создание гетероструктур II- и Z-типов с  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , ширина запрещенной зоны которого 2.7 эВ. В гетероструктуре  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  наблюдается физическое разделение зарядов, что замедляет рекомбинацию электронно-дырочных пар и повышает фотокаталитическую активность в видимом диапазоне света [1]. Целью работы является создание наноразмерных гетероструктур  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  с развитой поверхностью, активных в видимом диапазоне света.

В данной работе был использован  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , полученный отжигом меламина и мочевины в соотношении 1:3 при температуре 550 °С в течение 2-х часов на воздухе. Для синтеза гетероструктур были использованы тетрабутоксид титана, этиловый спирт и вода в объемном соотношении 1:1:4 [2], с добавлением  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  в тетрабутоксид титана в количестве 1 масс. % ( $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-0}$ ). Модификация гетероструктуры проведена 2-мя способами. В первом случае, образец сначала размалывался в шаровой мельнице со скоростью 500 об/мин с использованием гарнитуры из диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного оксидом иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , и отжигался в муфельной печи при 350 °С в течение 2-ух часов на воздухе ( $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ ). Во втором случае сначала проводился отжиг в печи при тех же условиях, затем размол ( $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-2}$ ).

Согласно рентгенофазовому анализу,  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-0}$  содержит 95 масс. % рентгеноаморфного брукита и 5 масс. % анатаза с областью когерентного рассеяния (ОКР) 2 нм. Модификация первым методом приводит к уменьшению содержания брукита (ОКР 2 нм) до 42 масс. % и формированию 18 масс. % рутила (ОКР 4 нм) и 33 масс. % анатаза (ОКР 7 нм), а также 5 масс. % азотсодержащей фазы  $\text{TiO}_2$ . Модификация вторым методом приводит к формированию 69 масс. % анатаза (ОКР 6 нм), 22 масс. % брукита (ОКР 3 нм) и 9 масс. % рутила (ОКР 3 нм). Значения удельной площади поверхности, определенные методом БЭТ, являются высокими:  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-0}$  – 315 м<sup>2</sup>/г,  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$  – 103 м<sup>2</sup>/г,  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-2}$  – 136 м<sup>2</sup>/г. Согласно данным диффузного рассеяния света, модификация приводит к увеличению поглощения фотонов с длиной волны, соответствующих видимому свету, относительно немодифицированного  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-0}$ . Причем данный эффект ярко выражен у образца  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-1}$ . Так же наблюдается смещение края поглощения в область меньших энергий для модифицированных образцов. Таким образом, в данной работе получены наноразмерные гетероструктуры  $\text{TiO}_2/g\text{-C}_3\text{N}_4$  с улучшенными оптическими свойствами и развитой поверхностью.

## Литература

1. Sewnet A., Abebe M., Asaithambi P., Alemayehu E. *Air, Soil and Water Res.*, 2022, 15, 1-23.
2. Zhurenok A.V., Sushnikova A.A., Valeeva A.A. *et al. Kinet. Catal.*, 2024, 65, 112.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ 21-73-20039.

## Термическое разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и регидратация продуктов их отжига

Теплоногова М.А., Коваленко А.С., Иванов В.К.

*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН*

*e-mail: m.teplonogova@gmail.com*

Известно, что слоистые двойные гидроксиды после термолиты в определенных условиях способны взаимодействовать с водой (парами воды) и восстанавливать слоистую структуру. Такую способность называют «эффектом памяти» или «регидратацией». Известно, что продукты термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ также способны к регидратации, однако на данный момент не выявлены факторы, влияющие на возможность восстановления слоистой структуры.

Целью работы стало установление факторов (температуры и продолжительности отжига), влияющих на возможность взаимодействия продуктов отжига слоистых гидроксохлоридов РЗЭ с водными растворами хлорида натрия с восстановлением слоистой структуры.

Синтез слоистых гидроксохлоридов иттрия и европия осуществляли методом возникающих реагентов с использованием гексаметилентетрамина (ГМТА) в качестве гидролизующего агента. Смесь водных растворов прекурсоров в соотношении  $\text{LnCl}_3 : \text{ГМТА} : \text{NaCl} = 1 : 1.4 : 10$  грели при  $95\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Полученный осадок отделяли центрифугированием, трижды промывали дистиллированной водой и высушивали при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Синтезированные слоистые гидроксохлориды иттрия и европия отжигали при  $100\text{--}1150\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 или 24 ч. Регидратацию продуктов отжига проводили в 1 М растворах NaCl при комнатной температуре и при постоянном перемешивании.

Методом термогравиметрического анализа были определены диапазоны температур, отвечающих стадиям термического разложения слоистых гидроксохлоридов РЗЭ: потере кристаллизационной воды, разложению слоистого гидроксохлорида до смеси оксохлорида и оксида РЗЭ, окислению оксохлорида до оксида. Рентгенофазовый анализ показал, что при отжиге в течение 2 ч слоистый гидроксохлорид европия полностью окисляется до соответствующего оксида при  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , а при отжиге в течение 24 ч – при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Продукт такого отжига – оксид европия – к регидратации не способен. В случае слоистого гидроксохлорида иттрия граничные температуры отжига, после которых еще возможна регидратация, составили  $700\text{ }^\circ\text{C}$  при выдержке в 2 ч и  $600\text{ }^\circ\text{C}$  при выдержке в 24 ч; выше этих температур в продуктах отжига остается только оксид иттрия, который не способен к регидратации. Результаты РФА соотносятся с данными термогравиметрического анализа и подтверждаются результатами рентгеноспектрального микроанализа: в продуктах, полученных отжигом слоистых гидроксохлоридов при высоких температурах и не взаимодействующих с растворами NaCl, хлор отсутствует.

Итак, для восстановления слоистой структуры слоистых гидроксохлоридов РЗЭ путем взаимодействия продуктов их отжига с водным раствором NaCl критическим фактором является сохранение оксохлорида РЗЭ в продуктах термообработки.

## **Циклизация дипептида L-аланил-L-валина в твердой фазе. Причина высокой температуры реакции: размер пор или теплоемкость**

Ткаченко Д.В., Зиганшин М.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*e-mail: dvtkachenko@stud.kpfu.ru*

Циклические дипептиды (2,5-дикетопиперазины) в последнее время вызывают все больший интерес исследователей благодаря их разнообразной биологической активности, способности к самосборке. Существует множество методов их получения, однако большинство из них, такие как синтез в растворах или выделение из живых организмов, связаны с низким выходом продукта и позволяют получать ограниченное число соединений данного класса. Эти проблемы решает синтез в твердой фазе при нагревании, протекающий в одну стадию с высоким выходом продукта. Такой способ получения циклических дипептидов, кроме того, отвечает принципам «зеленой химии», так как не подразумевает использования растворителей, а в качестве единственного побочного продукта реакции выступает вода. Однако твердофазная циклизация дипептидов остается мало изученной, поэтому важной задачей является поиск зависимостей между параметрами процесса, структурой соединения, его кристаллической упаковкой и другими свойствами.

В настоящей работе впервые была изучена реакция циклизации дипептида L-аланил-L-валина в твердой фазе при нагревании. Были определены критические температуры начала реакций. С использованием подходов неизотермической кинетики был проведен расчет кинетических параметров данных реакций, включая энергию активации, множитель Аррениуса, определены кинетические модели, описывающие эти реакции. Показано влияние специфической упаковки кристаллов дипептидов на кинетику их циклизации в твердом состоянии.

Структуры продуктов твердофазных реакций были доказаны рядом физических и физико-химических методов: ИК- и ЯМР- спектроскопии, ГХ-масс-спектрометрии.

*Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда №24-23-00473.*

## Синтез, исследование структуры и свойств новых высокоэнтропийных оксидов $A_2B_2O_7$

Трофимов Е.А., Литвинюк К.С., Ефимова М.Е., Анандкумар М., Михайлов Д.В., Мясникова А.А., Зайцева О.В.

ЮУрГУ(НИУ)

e-mail: trofimovea@susu.ru

Целью выполняемых работ является изучение физико-химических характеристик процессов образования и стабилизации высокоэнтропийных фаз, поиск новых фаз такого рода и исследование свойств образцов исследуемых фаз с целью их использования в качестве конструкционных и функциональных материалов.

Настоящие исследования направлены на получение и исследование структуры и свойств образцов новых оксидных высокоэнтропийных фаз, состав которых отражает формула  $A_2B_2O_7$ .

Задачи проводимых исследований:

- получение образцов новых высокоэнтропийных оксидных фаз, состав которых отражает формула  $A_2B_2O_7$  для систем, которые ранее не становились объектом исследования с позиций создания высокоэнтропийных фаз;
- подтверждение состава, исследование структуры, а также свойств полученных образцов (включая свойства, представляющие интерес с точки зрения использования полученных веществ для создания термобарьерных покрытий);
- анализ полученных экспериментальных данных с целью формулирования общих закономерностей образования высокоэнтропийных фаз, которые должны включать в себя и критерии стабильности фаз такого рода.

Проводимые исследования в настоящее время сосредоточены на синтезе и исследовании оксидных фаз, состав которых отражают формулы  $A_2Zr_2O_7$ ,  $A_2Hf_2O_7$ ,  $A_2Ti_2O_7$ ,  $A_2Ce_2O_7$ ,  $A_2Pr_2O_7$ ,  $A_2Sn_2O_7$ , где А – высокоэнтропийная подрешётка, образуемая 5–13 редкоземельными элементами (за исключением Се, Pr и Pm).

Синтез экспериментальных образцов осуществляется методом твердофазного спекания при температурах 1500–1600 °С. Для подтверждения состава и структуры используются SEM, EDS и XRD. Изучаются коэффициенты теплового расширения полученных материалов, а также их теплопроводность и фазовая стабильность в широком интервале температур.

Также в рамках исследования проводится термодинамическое описание новых высокоэнтропийных оксидных фаз, опирающееся на анализ литературных и собственных экспериментальных данных (прежде всего данных о температурных и концентрационных границах стабильности твёрдых растворов в исследуемых системах). Получены выражения, связывающие энергию Гиббса таких фаз с их составом и температурой.

В ходе этих работ используются современные методики термодинамического моделирования, реализованные в современном специализированном программном обеспечении (программный комплекс FactSage 8.0, в рамках которого по результатам проведённых работ сформирована собственная пользовательская база данных).

*Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда и при поддержке правительства Челябинской области, проект № 24-13-20009, <https://rscf.ru/project/24-13-20009/>.*

## Синтез и свойства алюмоиттриевых гранатов из полимерного прекурсора

Ульянова Т.М.<sup>1</sup>, Витязь П.А.<sup>2</sup>, Овсеенко Л.В.<sup>1</sup>, Крутько Н.П.<sup>1</sup>

1 - ИОНХ НАН Беларуси, Беларусь, 220072, Минск, ул. Сурганова, 9/1

2 - Президиум НАН Беларуси, Беларусь, 220072, Минск, пр. Независимости, 66  
e-mail: ulya@igic.bas-net.by

Соединения оксидов алюминия с оксидами РЗЭ используются в квантовой электронике и лазерной технике. В процессе термохимических процессов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$  образуются как химические соединения, так и твердые растворы. В зависимости от условий синтеза твердофазные процессы протекают различными путями, и формируются химические соединения дисперсностью от нанодисперсных до макрокристаллических частиц.

Целью настоящего исследования было изучить особенности формирования твердых продуктов в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ , волокнистой структуры.

Прекурсорами служили гидратированные целлюлозные нити, состоящие из множества моноволокон, способные поглощать воду и ее растворы. Растворы готовили из высокочистой воды и хлористых солей алюминия и иттрия в различном соотношении компонентов (в пересчете на  $\text{MeO}$ ): 5:3; 3:5 и 3:2. Волокна насыщали растворами солей, сушили и термообработывали в изотермическом режиме в интервале температур 400-1600<sup>0</sup>С с интервалом 100<sup>0</sup>С. Твердофазные процессы исследовали с помощью ДТГА, рентгенофазового, рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и электронной микроскопии. физико-химические свойства волокнистых порошков изучали стандартными методами, а удельную поверхность определяли по адсорбции азота методом БЭТ.

В результате проведенных исследований были синтезированы наноструктурные волокнистые материалы с химическим составом, соответствующим алюминатам иттрия  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  кубической структуры и  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  моноклинной структуры. Установлено, что благодаря высокодисперсному состоянию вещества в волокнах химические соединения образуются в процессе термолиза введенных в полимерную матрицу солей с образованием нанокристаллических реакционно-активных алюминатов иттрия. Показано, что при температурах 1000–1200<sup>0</sup>С происходит частичное диспропорционирование соединения  $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  с образованием граната и оксида иттрия, который с повышением температуры термообработки образует с основной фазой твердый раствор. Изменения физико-химических свойств синтезированных бикомпонентных волокон коррелируют с их структурными превращениями. Проведенное исследование служит основой для разработки метода получения волокнистых наноструктурных материалов  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  с заданным химическим составом и свойствами.

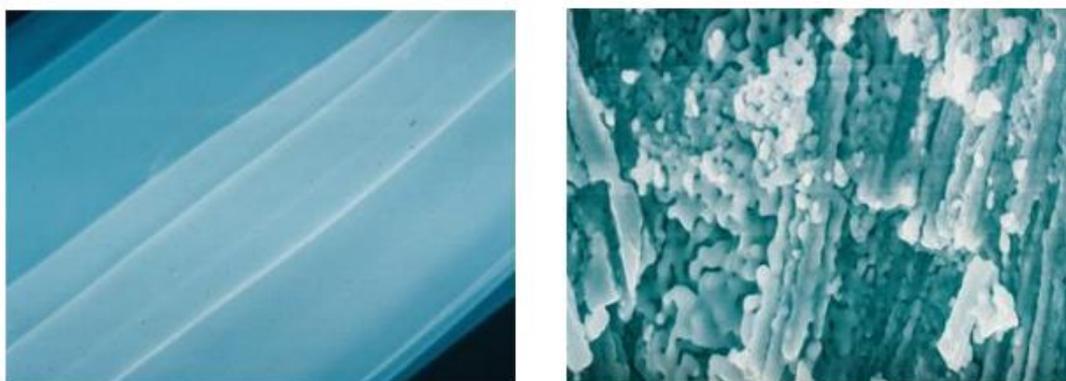


Рисунок 1. Изменения микроструктуры волокон  $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  с соотношением компонентов 3 : 5 с повышением температуры термообработки: а – 600 °С; б –1600 °С,

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКПН НАН Беларуси НАНОТЕХ 2.08.

# Влияние гафния на фазовый состав состаренных кобальт-ниобий-ренийевых сплавов на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора

Федораев И.И., Керимов Э.Ю.

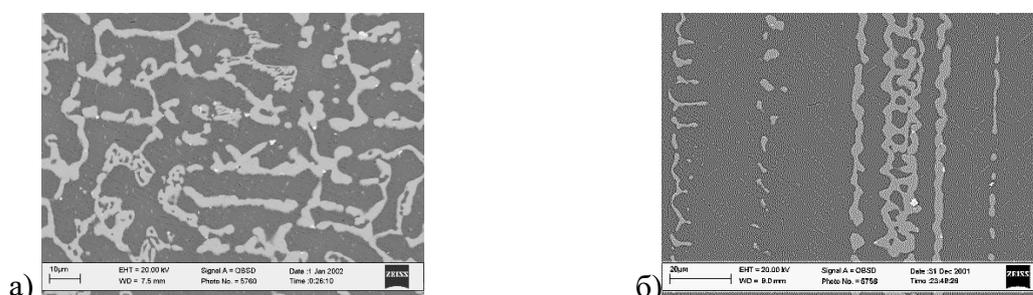
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: ioann.romei@yandex.ru

Создание новых жаропрочных сплавов на основе кобальта является важной задачей для авиакосмической промышленности [1], однако в двойных системах кобальта с переходными металлами отсутствуют стабильные интерметаллические фазы, пригодные для использования в качестве упрочняющих. В работе [2] были предложены метастабильные фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$  (структурный тип  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ ), образующиеся при распаде пересыщенного ГЦК-кобальтового твердого раствора. Однако при легировании рением, введение которого препятствует интенсивному разрастанию нанопластинок фаз  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$ , а также зародышей хрупких фаз Лавеса на границах зерен кобальтовой матрицы.

Решить данную проблему возможно путем введения дополнительных легирующих компонентов, которые могли бы или стабилизировать фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$  и  $\text{Co}_3\text{Ta}$ , или способствовали бы образованию стабильных фаз другого состава. Такой эффект может обеспечить гафний [3].

В ходе данной работы был синтезирован сплав состава  $\text{Co}_{84,9}\text{Nb}_{6,5}\text{Re}_{6,5}\text{Hf}_{2,1}$  (ат. %). После отжига при 1375 К в течение 48 часов в равновесии с ГЦК-кобальтовым твердым раствором находится фаза  $\text{HfCo}_7$  (Рис.1а), которая при дальнейшем старении при 1200 К не претерпевает изменений, тогда как в теле зерен кобальтовой матрицы формируется характерная сетчатая микроструктура наноразмерных частиц  $\text{Co}_3\text{Nb}$  (Рис. 1б). При этом гафний понижает растворимость ниобия в кобальте до 2,7 ат.%, однако это может быть скорректировано уменьшением содержания гафния в сплаве.



**Рисунок 1.** Микроструктура сплава состава  $\text{Co}_{84,9}\text{Nb}_{6,5}\text{Re}_{6,5}\text{Hf}_{2,1}$  (ат. %) после отжига при 1375 К в течение 48 ч (а), после старения при 1200 К в течение 24 ч (б).

## Литература

1. Li W., Li L., Antonov S., Lu F., Feng Q., Effects of Cr and Al/W ratio on the microstructural stability, oxidation property and  $\gamma'$  phase nano-hardness of multi-component Co–Ni base superalloys. *Journal of Alloys and Compounds* 826, 2020, 154182.
2. Fedorayev I.I., Kerimov E.Y., Leonov A.V., Philippova S.E., Maksimov S.V., Kalmykov K.B., Slyusarenko E.M. Influence of rhenium on the hardness, structure and phase composition of the cobalt-niobium and cobalt-tantalum alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2024, 106630
3. Ishida K., Nishizawa T.: Co-Hf (Cobalt-Hafnium). Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Ed. T.B. Massalski, ASM International, Materials Park, Ohio 2, 1990, 1194-1196

Работа была выполнена в рамках госбюджетной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

# Эволюция зон Гинье-Престона при старении кобальт-ниобий-ренийевых сплавов на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора

Федораев И.И., Куракин Д.П.

МГУ имени М.В.Ломоносова  
e-mail: ioann.romei@yandex.ru

Решение проблемы получения суперсплавов на кобальтовой основе, дисперсионно-упрочненных интерметаллическими фазами, является крайне важной при создании новых материалов для космической промышленности [1]. В работе [2] в качестве упрочняющей фазы предложено соединение  $\text{Co}_3\text{Nb}$  (прототип  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ ), образующееся при распаде  $\gamma_{\text{Co}}$ -твердого раствора через формирование предвыделений в виде пластинок ГЦК-ниобия или зон Гинье Престона (ГП) [3]. Однако процесс превращения зон ГП в частицы упрочняющей фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$  до настоящего времени не был достаточно исследован. Целью данной работы было изучение процесса эволюции зон ГП в кобальт-ниобий-ренийевых сплавах, приводящее к образованию наноразмерных частиц фазы  $\text{Co}_3\text{Nb}$ . Образцы готовили в электродуговой печи в атмосфере аргона, используя металлы высокой чистоты. Термообработку сплавов проводили в печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах в три стадии: гомогенизация при 1375 К (скорость охлаждения  $\sim 10\,000$  К/мин) в течение 100 ч, старение при 1200 К в течение 1, 4, 9 и 16 ч и отпуск при 1030 К в течение 16 ч. Использовались методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), энергодисперсионного анализа (EDX) и дифракции на электронах. Установлено, что при разрастании зон ГП формируются пластинки ГЦК-ниобия, которые обладают высокой устойчивостью в диапазоне температур до 1200 К и медленно реагируют с кобальтовой матрицей с образованием частиц  $\text{Co}_3\text{Nb}$ . В процессе первичной рекристаллизации матрицы (Рис 1а) после 1 часа старения при 1200 К частицы ГЦК-ниобия распределяются равномерно, что обеспечивает получение сетчатой микроструктуры  $\text{Co}_3\text{Nb}$  после завершения термообработки. Кобальтовая матрица при этом аморфизуется, о чем свидетельствует наличие одного профиля на кольцевой электронограмме (Рис 1б), где межплоскостные расстояния соответствуют ГЦК-ниобию, а не исходной матрице.



Рисунок 1. Частицы ГЦК-ниобия в сплаве  $\text{Co}_{92,1}\text{Nb}_{4,1}\text{Re}_{3,8}$  (а), электронограмма (б).

## Литература

1. Li L. Effect of Re on microstructure and mechanical properties of  $\gamma/\gamma'$  Co-Ti-based superalloys. *Intermetallics*, 2019, Vol. 115. P. 106612.
2. Fedorayev I.I. et al. Isothermal sections of the Co–Nb–Re phase diagram at 1200 and 1375K. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, Vol. 814, pp. 1 – 14.
3. Fedorayev I.I. et al. Influence of rhenium on the hardness, structure and phase composition of the cobalt-niobium and cobalt-tantalum alloys. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2024, 106630

Работа была выполнена в рамках государственной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

## Сольвотермальный синтез плёнок VO<sub>2</sub> из спиртовых растворов

Чендев В.Ю.<sup>1,2</sup>, Татаренко А.Ю.<sup>1</sup>, Подзорова М.В.<sup>2</sup>

1 - МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - РЭУ им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

e-mail: 4endeff@gmail.com

Диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) претерпевает при температуре 68 °С сверхбыстрый (< 80 фс) обратимый переход «металл-диэлектрик» между низкотемпературной диэлектрической M<sub>1</sub>-фазой с высокой ИК и ТГц-прозрачностью и высокотемпературной металлической R-фазой с высоким поглощением и отражением ИК и ТГц волн. Материалы на основе VO<sub>2</sub> чувствительны к различным типам воздействия: термическому нагреву, возбуждению электрическим током и т.д., вследствие чего плёнки VO<sub>2</sub> являются перспективными для использования в ИК и ТГц-модуляторах, фотонных кристаллах и т.п. [1].

Основными методами синтеза плёнок VO<sub>2</sub> являются газофазные (импульсное лазерное напыление, химическое осаждение из газовой фазы и т.д.) и растворные (золь-гель и сольвотермальный) методы. Газофазные методы синтеза являются более дорогостоящими и сложными для масштабирования производства, поэтому сейчас наблюдается более активное развитие растворных методов. В последнее время для синтеза плёнок VO<sub>2</sub> всё чаще применяется сольвотермальный метод [2].

В данной работе сольвотермальным методом из растворов этилового спирта с различной концентрацией ионов ванадия была синтезирована серия плёнок VO<sub>2</sub> на монокристаллических сапфировых подложках. Источником V являлся V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в качестве восстановителя использовалась щавелевая кислота. Синтез проводился при температуре 180 °С в течение 20 часов. Степень заполнения автоклава составляла 60%. Взаимодействие V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и щавелевой кислоты описывается уравнением реакции:



В дальнейшем плёнки подвергались двухстадийной термической обработке в среде аргона. В течение первой стадии, проводившейся на протяжении 30 минут при температуре 400 °С, с поверхности плёнок удалялись остатки органических соединений, на второй стадии при температуре 600 °С в течение 1 часа происходило разложение оксалатного комплекса ванадила.

Методами рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, растровой электронной микроскопии были исследованы фазовый состав, морфологи и микроструктура полученных плёнок. Зависимость электрического сопротивления образцов от температуры были определены 4-контактным методом при различных температурах. Полученные результаты сопоставимы со значениями, характерными для плёнок, синтезированных ранее иными методами.

### Литература

1. Ma, H. et al. A flexible, multifunctional, active terahertz modulator with an ultra-low triggering threshold. *J. Mater. Chem. C* 2020, 8, 10213–10220.
2. Ivanov, A. V. et al. Citrate-assisted hydrothermal synthesis of vanadium dioxide textured films with metal-insulator transition and infrared thermochromic properties. *Ceram. Int.* 2020, 46, 19919-19927.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.*

# Влияние условий механохимического сплавления Ni<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub> на каталитическую активность в процессе пиролиза C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов

Шивцов Д.М.<sup>1,2</sup>, Бауман Ю.И.<sup>1</sup>, Шубин Ю.В.<sup>3</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>

1 - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

e-mail: danil@catalysis.ru

Бикомпонентные системы на основе металлов подгруппы железа (Fe, Ni и Co) и второй легирующей добавки (Cu, Pt, Pd и др.) являются перспективными катализаторами для процесса каталитического пиролиза углеводородов состава C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> [1].

Существует множество способов получения приведённых выше каталитических систем. Одним из перспективных методов является механохимический синтез (МХС). Отсутствие экологически вредных растворителей позволяет отнести механохимию к «Зелёной химии», которая в последнее время становится всё более актуальной в связи с растущей заботой об окружающей среде.

МХС широко применяют как для синтеза нанесённых катализаторов, так и для би- и многокомпонентных массивных сплавов. Для этого механическую смесь исходных порошков металлов (премикс) смешивают в необходимых соотношениях и помещают в мельницу, где подвергают ударному воздействию мелющими телами. Исследован достаточно широкий спектр металлов-легирующих добавок, увеличивающих каталитическую активность и производительность никелевого катализатора в процессе синтеза УНВ [2]. Однако очень мало уделено внимания такому элементу, как олово.

Таким образом, исследование зависимости активности никелевого катализатора от присутствия Sn является актуальной задачей. Поэтому в данной работе будет рассмотрено влияние условий механохимического синтеза на активность Ni<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub> (x = 0 – 25 ат.%) сплавов в процессе каталитического пиролиза C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов. МХС проводили в планетарной мельнице «Активатор – 2S». В ходе стадии сплавления варьировали такие параметры, как время активации, центробежное ускорение (g) и диаметр мелющих тел. Полученные массивные сплавы были охарактеризованы набором физико-химических методов анализа: РФА, СЭМ и т. д.

Предложенный способ позволяет получать высокоактивную систему с производительностью по углеродному нановолокну до 100 г/Г<sub>кат</sub>. В докладе будет подробно обсуждено влияние условий МХС на активность Ni<sub>100-x</sub>Sn<sub>x</sub> катализаторов в процессе каталитического пиролиза C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов, а также рассмотрены морфологические и текстурные особенности получаемого углеродного материала.

## Литература

1. Afonnikova S.D., Mishakov I.V., Bauman Y.I., Trenikhin M.V., Shubin Y.V., Serkova A.N., Vedyagin A.A. *Top. Catal.*, 2023, 66, 393-404.
2. Karimi S., Bibak F., Meshkani F., Rastegarpanah A., Deng J., Liu Y., Dai H. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, 46, 20435-20480.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-13-00406.



## **Секция 2**

# **Структурные исследования**



# Структурное исследование декаванадата кобальтата (III) аммония состава $[(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot \text{H}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (1)

Quiñones S.H.<sup>1</sup>, Казиев Г.З.<sup>2</sup>, Степнова А.Ф.<sup>2,3</sup>, Гольцова Ю.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> - Universidad Autonoma Metropolitana (UAM), Azcapotzalco, Mexico

<sup>2</sup> - Московский педагогический государственный университет (МПГУ), Москва, Россия

<sup>3</sup> - Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы (РУДН), Москва, Россия

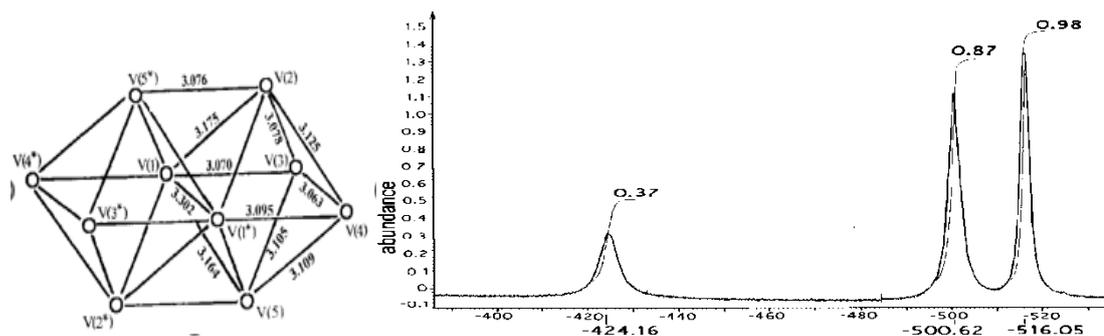
e-mail: sofar\_annas@mail.ru

Соединение 1 синтезировано и исследовано методами МС, РСА, ТГА, ЯМР и ИК-спектроскопией поглощения. Кристаллы триклинные, параметрами элементарной ячейки:  $a=8.216(2)$ ,  $b=9.965(2)$ ,  $c=11.796(2)$ ,  $\alpha=77.71(3)^\circ$ ,  $\beta=71.11(3)^\circ$ ,  $\gamma=86.11(3)^\circ$ ,  $V=867.0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $\rho_{\text{выч}} = 2.501 \text{ г/см}^3$ ,  $Z=1$  [1]. Атомы ванадия октаэдрически окружены 28 атомами кислорода. Данные РСА представлены в табл. 1

**Таблица 1.** Данные РСА и ИК-спектроскопии соединения  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{H}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Тип связи	Число связей	Длина М – О (Å)	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Тип связи	Число связей	Длина М – О (Å)	$\nu$ , $\text{см}^{-1}$
V = O (конц.)	8	1,61	983, 954	V–O–V ∠	4	1,97	424 - 409
O – (VO <sub>6</sub> ) (мост.)	2	2,22	525 - 468				
V – O – V	14	1,88	837, 807, 746	Co – O	6	2,39	200-300

Спектр ЯМР  $^{51}\text{V}$  соединения 1 состоит из трех синглетов с хим. сдвигом  $\delta (^{51}\text{V}) = -424.16$ ,  $-500.62$  и  $-516.05$  м.д. Соотношение интенсивностей 1:2:2, что соответствует трём структурно – неэквивалентным типам связи атомов ванадия (рис.1)[2].



**Рисунок 1.** Расположение атомов ванадия в полианионе и спектр ЯМР  $^{51}\text{V}$  соединения 1

## Литература

1. Nowarth O.W., Jarrold M. *Ibid*, 1978, 5, С.503-506
2. Федотов М. А., Максимовская Р.И. *Журн. структур, хим.*, 2006, Т.47, 5, С. 961 - 984.

# Структурно-фазовая стабильность нестехиометричных теллуридов кобальта $\text{Co}_{7-\delta}\text{Te}_8$

Акрамов Д.Ф., Волегов А.С., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.  
Уральский федеральный университет, Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 19  
e-mail: akramov.danil@urfu.ru

Халькогениды переходных металлов привлекают значительный исследовательский интерес из-за богатого разнообразия свойств и огромного потенциала в практическом применении. Например, халькогениды кобальта рассматриваются как в медицинской отрасли для электрохимического определения продуктов метаболизма человека, так и в производстве и хранении энергии. Наиболее активно исследуются селениды кобальта ( $\text{CoSe}_2$ ,  $\text{Co}_7\text{Se}_8$ ), которые рассматриваются в качестве потенциального заменителя дорогостоящих катализаторов на основе благородных металлов для реакции выделения водорода или кислорода. В литературе существуют противоречивые данные о существовании и свойствах некоторых теллуридов кобальта. Например, по одним данным  $\text{CoTe}$  существует и является слабым ферромагнетиком при низких температурах [1], по другим данным [2, 3] такое соединение не существует и при попытке его синтеза происходит расслоение на немагнитную фазу  $\text{Co}_{6.68}\text{Te}_8$  и магнитную фазу металлического кобальта, а источником магнетизма является именно чистый кобальт. Поэтому представляется интерес синтез и исследование кристаллической структуры, фазовой стабильности и магнитных свойств нестехиометрических теллуридов кобальта  $\text{Co}_{7-\delta}\text{Te}_8$ .

Поликристаллические образцы  $\text{Co}_{7-\delta}\text{Te}_8$  были получены методом твердофазного ампульного синтеза с закалкой от  $T = 1000$  °С. Рентгенографическая аттестация выполнена на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в диапазоне температур 298 К – 750 К. Измерения намагниченности проводили на PPMS DynaCool T9 в диапазоне температур 4 К – 300 К в магнитных полях до 90 кЭ и вибрационном магнитометре Lake Shore VSM 7407 в интервале температур 300 К – 1273 К и магнитных полей до 17 кЭ.

Соединения  $\text{Co}_7\text{Te}_8$ ,  $\text{Co}_{6.68}\text{Te}_8$ ,  $\text{Co}_{6.5}\text{Te}_8$ ,  $\text{Co}_6\text{Te}_8$  согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) однофазны и кристаллизуются в гексагональной сингонии со структурой типа NiAs. Однако, измерения магнитной восприимчивости образцов  $\text{Co}_7\text{Te}_8$  и  $\text{Co}_{6.68}\text{Te}_8$  выявили наличие второй магнитной фазы, содержание которой зависит от температур отжига и не превышает 2 %. Минимальное содержание второй фазы в них (не более 1 %) наблюдается после отжига при 900 °С. Согласно РФА и данным магнитных измерений составы  $\text{Co}_{6.5}\text{Te}_8$  и  $\text{Co}_6\text{Te}_8$  с меньшим содержанием кобальта получены однофазными. Полевые и температурные зависимости намагниченности этих соединений показали, что они являются парамагнетиками Паули. Для  $\text{Co}_{6.5}\text{Te}_8$  в диапазоне температур 330 °С – 630 °С выявлен аномальный рост намагниченности, который согласно терморентгенографии обусловлен фазовым расслоением и образованием фаз  $\text{CoTe}_2$  и  $\text{Co}$  с частичным сохранением основной фазы  $\text{Co}_{6.5}\text{Te}_8$ . Установлено, что фазовое расслоение в этом составе носит обратимый характер.

## Литература

1. Lei Y.-H. et al. *Sci. J. Phys. Soc. Jpn.*, 2017, 18, 325.
2. Uchida E. et al. *Int. J. Hydrog. Energy.*, 1956, 11, 465.
3. Zhang Z. et al. *AIP Adv.*, 2017, 7, 125322.

Работа выполнена при поддержке программы развития Уральского федерального университета в рамках Программы «Приоритет-2030».

## Исследование структуры нанокompозитного материала «пористое стекло+KNO<sub>3</sub>» методами SAXS и нейтронной дифракции

Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Ванина П.Ю.<sup>2</sup>, Горшкова Ю.Е.<sup>3</sup>, Лукин Е.В.<sup>3</sup>,  
Набережнов А.А.<sup>1</sup>, Сысоева А.А.<sup>1</sup>

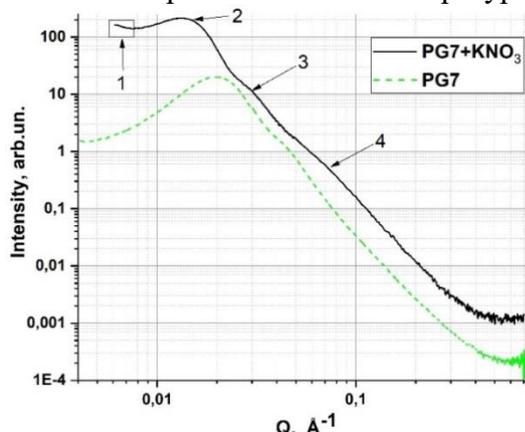
1 - ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

3 - Объединенный институт ядерных исследований, ЛНФ, Дубна, Россия

e-mail: [alekseeva.aa@mail.ioffe.ru](mailto:alekseeva.aa@mail.ioffe.ru)

В настоящей работе исследована структура нанокompозитного материала (НКМ), состоящего из пористого стекла со средним диаметром пор –  $7 \pm 2$  нм (PG7) и внедренного нитрата калия KNO<sub>3</sub>, методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (SAXS). Цель работы – получение информации о размерах наночастиц нитрата калия и об их фрактальных характеристиках в нанокompозитном материале «пористое стекло+KNO<sub>3</sub>» при комнатной температуре. На рисунке 1 представлены зависимости интенсивности SANS на PG7 и на НКМ PG7+KNO<sub>3</sub> при комнатной температуре.



**Рисунок 1.** Интенсивности рассеяния для образцов PG7 и PG7+KNO<sub>3</sub> при комнатной температуре.

При заполнении стекла PG7 нитратом калия растет общая интенсивность рассеяния (Рис. 1), что связано с увеличением числа рассеивателей. Из анализа данных в области Гинье («1») оценен радиус гирации наноагломератов KNO<sub>3</sub> (~ 27 нм), который значительно превышает размер области когерентного рассеяния (8 нм), полученного из анализа данных по дифракции нейтронов. Корреляционный пик («2») смещается в сторону меньших Q (относительно его для пустого PG7) из-за изменения внутренней организации НКМ при введении KNO<sub>3</sub>. В области Порода появляются два дополнительных «плеча» («3» и «4»), связанные с наличием областей локального упорядочения в НКМ. Значение параметра, характеризующего наклон зависимости I(Q) в этой области (3.516(2)), свидетельствует о формировании структуры, соответствующей поверхностному фракталу на масштабе в прямом пространстве от 2 до 26 нм, т.е. внутри наноагломерата нитрата калия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-22-00260, <https://rscf.ru/project/23-22-00260/>.

# Структурные свойства композитных пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Алмаев Д.А., Алмаев А.В.

Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: almaev001@mail.ru

$\text{Ga}_2\text{O}_3$  является широкозонным полупроводником *n*-типа проводимости, который может быть использован в приборах силовой электроники, фотоэлектроники и газовой сенсорики. Для повышения эффективности приборов на основе  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  интерес представляет исследование структурных свойств композитных пленок в системе  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  (IGO) [1,2].

Пленки IGO,  $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  были получены ООО «Совершенные кристаллы». Пленки были исследованы методом РДА, СЭМ, ЭДРС и РФЭС.

Пики от *c*- $\text{In}_2\text{O}_3$  дублируются на дифрактограммах (рис.1)  $\text{In}_2\text{O}_3$  и IGO, но с небольшим сдвигом для последнего, что указывает на перестроение атомов в кристаллической решетке и формирование твердого раствора. Наличие новых пиков от  $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  и *c*- $\text{In}_2\text{O}_3$  можно связать с образованием отдельных областей данных полупроводников. В таком случае, композитные пленки IGO представляют собой комбинацию твердого раствора  $\text{InGaO}$  и сегрегированных кубических фаз *c*- $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . В пленках IGO наблюдается скопление атомов In (рис.2 и таб.1). Пленки характеризуются дефицитом кислорода на поверхности и избытком в объеме, а атомная доля индия увеличивается от поверхности к объему.

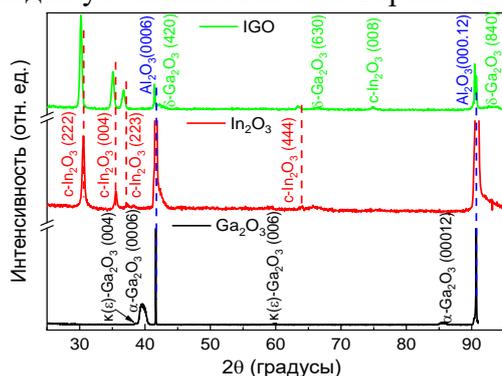


Рисунок 1. Спектр РДА пленок IGO

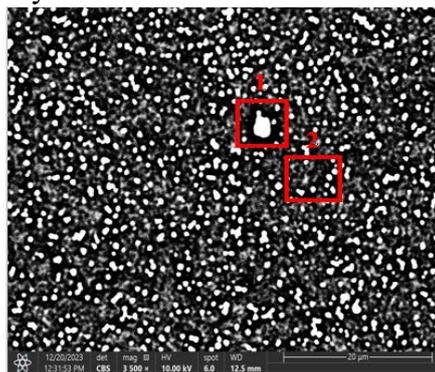


Рисунок 2. СЭМ-изображение пленок IGO для ЭДРС

Таблица 1. Элементный состав пленок IGO, установленный методом ЭДРС

Элемент	Концентрация, ат. %		[O]/[M], отн. ед.		[In]/[Ga], отн. ед.	
	Область №1	Область №2	Область №1	Область №2	Область №1	Область №2
O	54.4	60.4	1.1	1.9	19	5.8
Al	13.6	36.0				
Ga	1.6	0.5				
In	30.5	2.9				

## Литература

1. S.J. Pearton, J. Yang, P.H. Cary, F. Ren, J. Kim. *Appl. Phys. Rev.*, 2018, 5, 011301.
2. J.A. Spencer, A.L. Mock, A.G. Jacobs, M. Schubert. *Appl. Phys. Rev.*, 2020, 9, 011315.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта по постановлению Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 г. (Соглашение № 075-15-2022- 1132 от 01.07.2022 г.)

## Термокристаллохимия магнитных материалов с управляемыми свойствами

Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Зиннатуллин А.Л.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Вагизов Ф.Г.<sup>2</sup>,  
Шаблинский А.П.<sup>1</sup>, Филатов С.К.<sup>3</sup>

1 - НИЦ Курчатовский институт – ИХС

2 - КФУ, Институт физики

3 - СПбГУ, Институт наук о Земле

e-mail: y.p.biryukov@gmail.com

В настоящее время многие компании вкладывают значительные инвестиции в развитие магниторезистивной памяти MRAM, например, на рынок постепенно выводится продукция компаний «Intel», «Samsung», «Everspin» и некоторых других. Центральным звеном памяти MRAM являются магнитные элементы, однако, даже коммерческие характеризуются существенными недостатками, одним из которых являются крайне низкие температуры (первые десятки кельвинов), при которых сохраняется магнитный порядок. В настоящей работе представлены результаты комплексных исследований синтетических и природных соединений, преимущественно боратов, с нетривиальными магнитными и термическими свойствами. Показано, что изученные минералоподобные бораты переходных металлов могут рассматриваться как перспективные магнитные и магнитострикционные материалы, в частности, с такими положительными технологическими характеристиками, как высокие температуры сохранения магнитного порядка, хорошая термическая стабильность, отрицательное, нулевое и близкое к нулевому термическое расширение [1–3]. Особое внимание уделено развитию подходов к исследованию магнитных материалов, заключающегося в применении и сопоставлении данных взаимодополняющих методов, главным образом, рентгендифракционных и прямых методов измерения магнитного состояния.

### Литература

1. Bubnova R.S., Biryukov Y.P., Filatov, S.K. Low- And High-Temperature Crystal Chemistry of Magnetic Materials with Tunable Properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, 1–14.
2. Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontceva M.S., Pekov I.V. *Acta Crystallographica Section B*, 77(6), 543–553.
3. Бирюков Я.П., Филатов С.К., Вагизов Ф.Г., Зиннатуллин А.Л., Бубнова Р.С. Термическое расширение антиферромагнетиков FeVO<sub>3</sub> и Fe<sub>3</sub>VO<sub>6</sub> вблизи температуры Нееля. *Журнал структурной химии*, 59(8), 2041.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00317.

## Динамика кристаллической структуры $\delta$ -хлорпропада в условиях гидростатического сжатия

Богданов Н.Е.<sup>1,2</sup>, Захаров Б.А.<sup>2,3</sup>, Болдырева Е.В.<sup>2</sup>

1 - Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

2 - Институт геологии и минералогии им. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

3 - ЦКП «СКИФ», Институт Катализа им. Борескова СО РАН, Кольцово, Россия  
e-mail: n.bogdanov1@nsu.ru

Явление полиморфизма может влиять на свойства лекарственных препаратов. Одним из рекорсменов по числу описанных полиморфных модификаций является хлорпропамид (противодиабетический препарат) – превосходный модельный объект для исследования благодаря конформационной гибкости молекулы и наличия в ней функциональных групп, способных вступать в различные типы межмолекулярных взаимодействий. Внешние воздействия позволяют влиять на межмолекулярные взаимодействия, вызывая полиморфные переходы. Влияние давления и температуры, а также механохимической обработки было подробно изучено для  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  полиморфных модификаций. Данная работа посвящена исследованию влияния высокого давления на структурные изменения в кристаллах наиболее плотной –  $\delta$ -полиморфной модификации хлорпропада.

Для детального исследования структурных превращений, были проведены 3 серии экспериментов на различных источниках рентгеновского излучения: лабораторном (Rigaku Synergy S) и синхротронных (BM-01 и ID27, ESRF, Франция). Использование высокоинтенсивных пучков СИ позволило впервые выявить и подтвердить наличие фазового перехода с образованием несоразмерно модулированной фазы с вектором модуляции  $\mathbf{q}=0,27\mathbf{b}$  при повышении давления выше 2,35 ГПа. При значениях давления выше 4 ГПа, в различных экспериментах наблюдалось образование сверхструктуры – фазы высокого давления с утроенным, относительно первоначального, параметром  $\mathbf{b}$ . Серия экспериментов на лабораторном источнике излучения подтвердила образование сверхструктуры, при этом показав возможность её возникновения при значительно меньших давлениях, при условии большей временной выдержки, что свидетельствует о влиянии кинетических факторов на перестройку кристаллической структуры при последовательном повышении давления.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России: программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» в Новосибирском государственном университете и проекта Государственного задания для ЦКП "СКИФ" ИК СО РАН (FWUR-2024-0042), и гранта Российского научного фонда № 23-77-10047, <https://rscf.ru/project/23-77-10047/>. Лабораторные эксперименты были выполнены в демонстрационном центре Rigaku RESE (Франкфурт, Германия), эксперименты на источниках синхротронного излучения выполнены в Европейском центре синхротронных излучений ESRF, Гренобль, Франция, на станциях BM-01 и ID27.*

## Фазовые равновесия и свойства индивидуальных фаз в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3$ - $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$ )

Волкова Н.Е., Бастрон И.А., Колесникова С.А., Черепанов В.А.

УрФУ, Россия, 620002, Екатеринбург, пр. Ленина., 51

e-mail: nadezhda.volkova@urfu.ru

В системах  $\text{Ln-Ba-M-O}$  ( $\text{Ln}$  – редкоземельный элемент;  $\text{M}$  – 3d-элемент) образуется ряд фаз, устойчивых в широком интервале температур и парциального давления кислорода, обладающих высокой смешанной электронно-ионной проводимостью и перспективных для применения в качестве электродов топливных элементов. Целью настоящей работы явилось изучение влияния природы и концентрации легирующей добавки на, кристаллическую структуру и свойства сложных оксидов в системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  ( $\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$ ).

Образцы для исследования были приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг был проведен при температуре 900-1100 °С на воздухе, в течение 120 часов с промежуточными перетираниями и последующей закалкой или медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Уточнение структурных параметров анализируемых сложных оксидов проведено методом Ритвелда. Кислородная нестехиометрия сложнооксидных соединений была изучена методами окислительно-восстановительного титрования, полного восстановления в токе водорода и высокотемпературной термогравиметрии. Электротранспортные свойства однофазных образцов были изучены 4-х контактным методом на воздухе в зависимости от температуры. Для исследуемых образцов рассчитаны КТР в широком температурном интервале из дилатометрических данных.

По результатам РФА установлено, что в системе  $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$  образуются следующие индивидуальные фазы и твердые растворы:  $\text{Ba}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{FeO}_{3-\delta}$  (пр.гр.  $P4/mmm$ ),  $\text{BaFe}_{1-z}\text{Dy}_z\text{O}_{3-\delta}$  ( $z=0.1, 0.15$ , пр.гр.  $Pm3m$ ),  $\text{DyBaFeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{DyO}_{9-\varepsilon}$  (пр. гр.  $Pnma$ ). Из данных РФА установлено, что в системе  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x\text{-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  образуется единственный тип твердых растворов  $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ , область гомогенности которого существенно зависит от температуры синтеза. При отжиге образцов  $\text{HoFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq y \leq 1.0$ ) при 900 °С образуется непрерывный ряд твердых растворов с перовскитоподобной орторомбической структурой (пр. гр.  $Pbnm$ ). Увеличение температуры отжига образцов до 1100°С приводит к сужению области гомогенности твердых растворов до  $0.3 \leq y \leq 1.0$ .

Предложены изобарно-изотермические разрезы диаграмм состояния систем  $\frac{1}{2}\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-BaO-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\frac{1}{2}\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-CoO}_x\text{-}\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 900 и 1100°С на воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 24-23-00487.

## Фазообразование в системе NaF-BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub>

Волчек А.А.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>2</sup>, Воронов В.В.<sup>1</sup>, Александров А.А.<sup>1,3</sup>,  
Федоров П.П.<sup>1</sup>

1 - ИОФ РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

2 - ФИЦ КНЦ РАН, Россия, 184209, Апатиты, ул. Ферсмана, 14

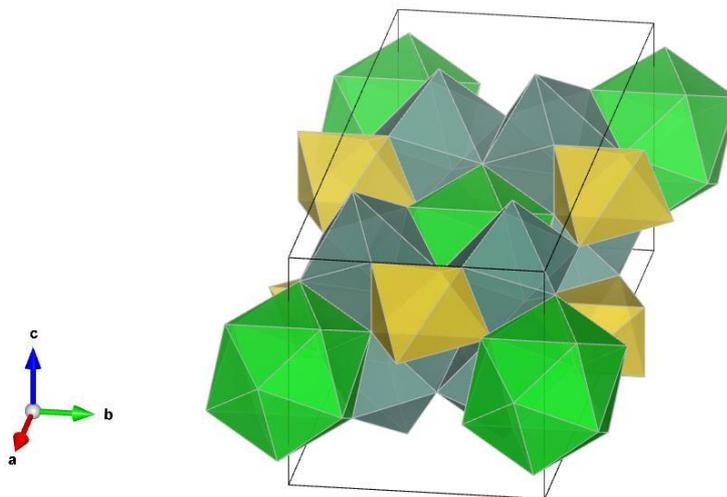
3 - ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский просп., 31

e-mail: angelina.vol4ek@yandex.ru

Целью работы было установление фазообразования в системе NaF-BaF<sub>2</sub>-YF<sub>3</sub> методом твердофазного синтеза. Спекания порошков проводили в никелевых капиллярах при 760°C, продолжительность выдержки – 295 ч. В качестве фторирующей среды использовался гидрофторид бария. Закаливание производили в жидком азоте.

По данным рентгенофазового анализа (дифрактометр Bruker D8 Advance (излучение CuK $\alpha$ )) в этой системе, помимо твердого раствора на основе фазы Ba<sub>4</sub>Y<sub>3</sub>F<sub>17</sub> [1], выявлено образование новой фазы. Исследования, проведенные на четырехкромном дифрактометре (Rigaku XtaLAB Synergy-S (излучение MoK $\alpha$ )), и обработка данных в программе Jana2020 позволили установить кристаллическую структуру новой фазы. Химическая формула – Na<sub>2</sub>BaY<sub>4</sub>F<sub>16</sub>, моноклинная сингония, пр. группа C2/m, Z = 2, параметры решетки a = 12,1948(3) Å, b = 8,2486(2) Å, c = 7,0894(2) Å  $\beta$  = 119,893(3), V = 618,25(3) (Å<sup>3</sup>), R<sub>obs</sub>=0,013. Координационные числа иттрия – 8, бария – 12.

По данным дифференциально-термического анализа (Netzsch STA 449 F3 Jupiter) соединение плавится с разложением при 808°C.



**Рисунок 1.** Кристаллическая структура Na<sub>2</sub>BaY<sub>4</sub>F<sub>16</sub>

### Литература

1. Федоров П.П., Волчек А.А., Воронов В.В., Александров А.А., Кузнецов С.В. *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2024, 26(2), 314-320.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.*

# Структурные изменения в кристаллах солей пуриновых азотистых оснований при варьировании температуры и давления

Гайдамака А.А.<sup>1</sup>, Болдырева Е.В.<sup>1</sup>, Захаров Б.А.<sup>1</sup>, Ращенко С.В.<sup>1</sup>,  
Смирнова Е.С.<sup>2</sup>, Иванова А.Г.<sup>2</sup>

1 - Новосибирский государственный университет

2 - Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»  
e-mail: a.gaidamaka@g.nsu.ru

Высокие давления – это мощный инструмент для экспериментального изучения ответа выбранных водородных связей на механическое воздействие, что выражается в анизотропии деформации, конформационных переходах и сжимаемости. Известно, что ДНК и РНК живых организмов устойчивы к воздействию неблагоприятных факторов среды, в том числе, экстремально низким температурам и высоким давлениям. Данное явление интересует исследователей не только с точки зрения понимания биологических механизмов адаптации живых организмов, но также может быть полезно для задач материаловедения. Исследование кристаллов олигонуклеотидов сопряжено с рядом экспериментальных трудностей, поэтому для изучения влияния давления на нуклеиновые кислоты и олигонуклеотиды целесообразным является переход на модельные объекты-кристаллы солей азотистых оснований. В данной работе будет приведен сравнительный кристаллохимический анализ ряда солей гуанина, аденина, ксантина при охлаждении и гидростатическом сжатии [1-3]. Методами монокристаллической рентгеновской дифракции и колебательной спектроскопии исследованы соли пуриновых азотистых оснований: гидраты натриевой и калиевой солей гуанина (образцы 1, 2), литиевая соль ксантина (образец 3), соли аденина с 3,5- и 2,6-дигидроксibenзойной кислотами (образцы 4, 5). Все исследуемые объекты способны выдерживать высокие по меркам биологических систем давления (3 ГПа и более), большинство из них претерпевают фазовые переходы различного типа: с разрушением кристаллов (1), с образованием несоразмерно-модулированной фазы (2); монокристалл - монокристалл (3) с обратимой аморфизацией (4); для (5) фазовых переходов в исследуемом диапазоне давлений обнаружено не было. Кристаллическая структура высокобарической фазы моногидрата гуанината калия – первый пример определения кристаллической структуры несоразмерно-модулированной высокобарической фазы органического соединения. При охлаждении до 100 К структуры всех исследованных соединений сохранялись. Для расчета тензоров термического расширения и сжимаемости, а также графического представления их характеристических поверхностей использовали ThetaToTensor [4].

## Литература

1. Gaydamaka A. A. et al., 2019, CrystEngComm, 21(30), 4484-4492.
2. Gaydamaka A. A. et al., 2023, Acta Cryst B. 79(6). 495-509.
3. Gaydamaka A. A., Arkhipov S. G., Boldyreva E. V., 2021, Acta Cryst B. 77(5). 808-818.
4. Бубнова Р.С. и др., 2013, Физика и химия стекла, 39(3), 505-509.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в НГУ на оборудовании кафедры химии твердого тела и лаборатории "МДЭБТ" НОЦ "ИНХИТ". НГУ-ИК СО РАН". Исследование было частично поддержано программой стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" НГУ. Часть работ была выполнена с использованием оборудования ЦКП Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».*

## Новые комплексные соединения неодима и гадолиния с 2-этил-4-оксо-4Н-пиран-3-олатными лигандами: получение и исследование кристаллической структуры

Гайдамака А.А.<sup>1,2,3</sup>, Сухов Б.Г.<sup>1</sup>, Богданов Н.Е.<sup>2,3</sup>, Болдырева Е.В.<sup>2</sup>

1 - Институт химической кинетики и горения им В.В.Воеводского СО РАН

2 - Новосибирский государственный университет

3 - Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН

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

2-Этил-3-гидрокси-4Н-пиран-4-он (этилмальтол, Нема), известный как усилитель вкуса Е637, рассматривается как перспективный хелатирующий лиганд для получения комплексных соединений, в том числе, для биомедицинских приложений. Монокристаллы ряда комплексных соединений с общей формулой  $X[Ln(ema)_4] \cdot 2H_2O$ , где  $X = Li, K$ ;  $Ln = Nd, Gd$ , были получены методом кристаллизации в агарозном геле. Для каждого из составов обнаружено по две полиморфных модификации. Кристаллические структуры соединений были определены с помощью монокристалльной рентгеновской дифракции. Соединения  $Li[Nd(ema)_4]$  и  $Li[Gd(ema)_4]$ , а также  $K[Nd(ema)_4]$  и  $K[Gd(ema)_4]$  изоструктурны друг другу, тогда как  $Li[Ln(ema)_4]$  и  $K[Ln(ema)_4]$  имеют значительные различия в кристаллической упаковке.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в НГУ на оборудовании кафедры химии твердого тела и лаборатории "МДЭБТ" НОЦ "ИНХИТ". НГУ-ИК СО РАН". Исследование было частично поддержано программой стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" НГУ. Гайдамака А.А., Сухов Б.Г. (ИХКГ СО РАН) благодарят Министерство науки и высшего образования РФ за финансовую поддержку в рамках госзадания (FWGF-2021-0004).*

# Эффекты поверхностной сегрегации в перовскитоподобных оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_3$

Герасимов Е.Ю.<sup>1</sup>, Капишников А.В.<sup>1,2</sup>, Просви́рин И.П.<sup>1</sup>, Исупова Л.А.<sup>1</sup>,  
Цыбуля С.В.<sup>1,2</sup>

1 - *Институт Катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

2 - *НГУ, Новосибирск, Россия*

*e-mail: gerasimov@catalysis.ru*

Твердые растворы со структурой перовскита с общей формулой  $\text{ABO}_3$  благодаря простой, но устойчивой структуре позволяют синтезировать широкий диапазон соединений, проявляющий различные физико – химическими свойства в зависимости от химического состава и способов приготовления. Одним из применений перовскитоподобных оксидов на основе La является использование их в качестве катализаторов высокотемпературного окисления легких углеводородов. Использование данных катализаторов обусловлено достаточно простыми способами синтеза сложных оксидов и относительной дешевизной исходных прекурсоров. Одной из стратегий повышения каталитической активности является частичное замещение катионов в различных подрешетках перовскита. Введение катионов Ca в подрешетку La повышает мобильность кислорода и способствует увеличению каталитической активности, однако может понижать термическую стабильность и приводить к частичному расслоению перовскиной структуры. Частичное замещение катионов Mn также может приводить к увеличению каталитической активности за счет формирования упорядоченных состояний катионов переходных металлов, также повышающих транспорт кислорода.

В настоящей работе было проведено исследование твердых растворов со структурой перовскита с общей формулой  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{Mn},\text{Co})\text{O}_3$  синтезированных методом полимерно – солевых композиций комплексом физико-химических методов (ПЭМВР, РФА, РФЭС и др) как в исходном состоянии, так и после использования данных твердых растворов в модельной реакции окисления метана. В исходном состоянии твердые растворы представляли из себя рентгенографически однофазные объекты со структурой перовскита. Для образцов с увеличением содержания кальция наблюдалось смещение пиков, свидетельствующее об уменьшении объема элементарной ячейки сложного оксида, что согласуется с имеющимися структурными данными, известными для образцов манганита лантана с различным уровнем допирования кальцием. Методом термогравиметрического анализа было показано наличие экзотермического пика в области температур 580 - 650° С характерного практически для всех твердых растворов данных серий.

После тестирования образцов в высокотемпературной реакции окисления метана на поверхности перовскитной фазы методом ПЭМВР было зафиксировано образование наночастиц оксидов переходных металлов, а также формированиеслоевого покрытия частицами CaO. Было показано, что увеличенное содержание Ca в структуре перовскита приводит к большему расслоению твердого раствора. Методом *in situ* рентгенографии было показано, что при прокаливании в токе He для части исследуемых составов с повышенным содержанием Ca уже при 600° С характерно расслоение с образованием фаз  $\text{La}_2\text{CoO}_4$ , CaO и CoO, прокалывание образцов в воздушной среде не приводит к аналогичным эффектам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ проект 23-23-00535.*

## Гетеровалентные замещения в системе $\text{La}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16}$ , где Me – V, Nb, Ta

Голубович В.С.<sup>1</sup>, Пасечник Л.В.<sup>1</sup>, Рубцова А.С.<sup>2</sup>, Бережная Т.С.<sup>2</sup>,  
Чебышев К.А.<sup>2</sup>

*1 - Донецкий Государственный университет, Донецк, ДНР*

*2 - Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия*

*e-mail: viktoriya\_golubovich@mail.ru*

Интерес к исследованию молибдатов редкоземельных элементов обусловлен наличием у них ряда функциональных свойств и перспективами применения их как материалов для топливных элементов и люминофоров. Соединения молибдатов РЗЭ с содержанием  $\text{R}_2\text{O}_3 \geq 50$  мол. % как правило имеют кристаллическую решетку, построенную на основе структуры флюорита, в которой атомы молибдена формируют координационные полиэдры с меньшим координационным числом, чем атомы РЗЭ. Также атомы молибдена располагаются в кристаллической структуре упорядочено, искажая структуру флюорита или формируя сверхструктуры по отношению к нему.

Флюоритоподобные соединения  $\text{R}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  могут быть получены для ряда редкоземельных элементов, однако устойчивыми в окислительной атмосфере являются только молибдаты празеодима и неодима. Однако получение лантанового аналога представляет интерес ввиду его высокой ионной проводимости и эффективности в качестве матрицы для люминесцентных ионов. В настоящей работе исследуется изучение изоморфного замещения молибдена на ванадий, ниобий и тантал в составе « $\text{La}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16,5}$ » для определения влияния модификатора на фазообразование и кристаллическую структуру образующихся соединений.

Для образцов системы  $\text{La}_5\text{Mo}_{3-x}\text{Me}_x\text{O}_{16+\delta}$ , где Me – V, Nb, Ta, методом рентгенофазового анализа установлено, что после прокаливания при температуре  $1200^\circ\text{C}$  происходит формирование фазы с флюоритоподобной структурой в диапазоне концентраций  $0,6 < x \leq 1$  для систем с ванадием и ниобием, в то же время, как в случае тантала однофазный состав  $x = 0,6$  может быть получен только прокаливанием при  $1250^\circ\text{C}$  в течение 40 ч. Параметр элементарной ячейки при введении ванадия и ниобия уменьшается в области гомогенности флюоритоподобной фазы, причем при одинаковом содержании пятизарядного иона параметр решетки увеличивается в ряду «ванадий – ниобий – тантал». Полученные твердые растворы с флюоритоподобной структурой исследованы методом сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комплексного импеданса, а параметры их кристаллической структуры уточнены методом Ритвельда.

# Закономерности формирования структур жаропрочной стали перлитного класса в условиях проволоочного электродугового аддитивного производства

Гордиенко А.И.<sup>1,2</sup>, Власов И.В.<sup>1</sup>, Семенчук В.М.<sup>1</sup>

1 - Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

2 - Томский Политехнический университет, Томск, Россия

e-mail: mirantil@ispms.ru

Использование технологий аддитивного производства открывает новые перспективы при конструировании и изготовлении объемных деталей. Преимуществами технологии электродуговой проволоочной 3D-печати в среде защитных газов является высокая энергоэффективность процесса и скорость печати, возможность изготавливать крупногабаритные изделия [1]. Однако, при получении изделий с помощью электродуговой проволоочной 3D-печати был выявлен ряд проблем, связанных с пористостью изделий, возникновением дефектов (микротрещин, несплошностей), формированием неоднородностей структуры, связанных с цикличностью термического воздействия в процессе изготовления [2].

В связи с этим, в работе исследовали микроструктуру и механические свойства модельной стенки из жаропрочной стали перлитного класса, изготовленной с использованием электродуговой проволоочной 3D-печати в режиме сниженного тепловложения coldArc.

Для изготовления модельной стенки была использована сварочная проволока "OK Autrod 13.14" диаметром 1,2 мм. 3D-печать проводили методом электродугового осаждения в среде защитных газов, состоящей из 82% Ar и 18% CO<sub>2</sub>. Управление движением горелки осуществляли с помощью робота для дуговой сварки FANUC AM-100iD и контроллера R-30iB Plus. Перед нанесением каждого нового слоя стенку охлаждали сжатым воздухом до температуры 200°C с целью уменьшения степени накопления тепла. Для исследования микроструктуры был сделан поперечный срез стенки. Исследования микроструктуры проводили с использованием оптического и сканирующего электронного микроскопов.

Показано, что в результате высоких градиентов температур между расплавленным металлом и охлажденным слоем формируются участки с неоднородной структурой, строение которых аналогично строению сварного шва после электродуговой сварки. Каждый участок можно разделить на пять отличающихся по своему строению зон. Зона 1 характеризует зону быстрой кристаллизации из расплава, что подтверждается крупными зернами, вытянутыми в направлении кристаллизации. Зоны 2-5 являются зонами термического воздействия на ранее закристаллизовавшийся слой. Их структура определяется температурой разогрева конкретной зоны. Такие участки с неоднородной структурой повторяются по всей высоте стенки и формируются при печати каждого нового слоя. При анализе микроструктуры в разных участках стенки выявлен игольчатый бейнит с небольшой долей речного, бейнитного феррита и мартенситно-аустенитной составляющей.

## Литература

1. Jafari D., Vaneker T.H.J., Gibson I. *Mater. Des.* 2021, 202, 109471.
2. Chernovol N., Marefat F., Lauwers B., Rymenant P.V. *Welding in the World.* 2023, 67(4), 1021.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00827.

# Кристаллические структуры, термическое расширение и люминесцентные свойства новых твердых растворов на основе боратов $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ , активированных и со-активированных атомами $\text{REE}^{3+}$

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

1 - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

2 - Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: demina.sofiya@bk.ru

На основе боратной матрицы  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$  [1] получены новые твердые растворы  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$  [2],  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{2-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Tm}_z\text{V}_2\text{O}_7$ . Уточнены кристаллические структуры боратов  $\text{BaVi}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{1.7}\text{Tb}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaVi}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_7$ . В боратах  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{V}_2\text{O}_7$  атомы  $\text{Sm}^{3+}$  заселяют позицию с наибольшим объемом полиэдра –  $M2$ , в боратах  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$  атомы  $\text{Tb}^{3+}$  заселяют позицию с наименьшим объемом полиэдра –  $M3$ , в  $\text{BaVi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$  атомы  $\text{Eu}^{3+}$  предпочтительно заселяют позицию  $M1$ . Изучено термическое поведение бората  $\text{BaVi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$  методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа. Термическое расширение максимально вдоль оси  $c$ . Температура кристаллизации из стеклокерамики возрастает при активации кристаллической матрицы  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7$  атомами редкоземельного элемента. Оптимальная концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в люминофорах  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ , составляет  $x = 0.4$ , после чего происходит концентрационное тушение люминесценции. Оптимальная концентрация ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в люминофорах  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{BaVi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ , составляет  $x = 0.05$  и  $x = 0.3$  соответственно. Со-активация кристаллической матрицы по формуле  $\text{BaVi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{V}_2\text{O}_7$  позволила повысить оптимальную концентрацию иона-активатора от 0.05 до 0.1.

## Литература

1. Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К.: *Физика и химия стекла*, 2016, 42(4), 469–482.
2. Shablinskii, A.P., Povolotskiy, A.V., Kolesnikov, I.E., Biryukov, Y.P., Bubnova, R.S., Avdontceva, M.S., Demina, S.V., Filatov, S.K.: *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 307.

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

# Синтез и особенности кристаллических структур $[\text{enH}_2][\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{Cl}_2]$ ( $\text{M} = \text{Mn} - \text{Ni}, \text{Cd}$ ) – новый аналог «слоистых гидроселенитов»

Дмитриев Д.Н.<sup>1,2</sup>, Киреев В.Е.<sup>2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1,2</sup>, Банару А.М.<sup>1,2</sup>,  
Дейнеко Д.В.<sup>1,2</sup>, Аксенов С.М.<sup>2</sup>

1 - Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

2 - ФИЦ Кольский научный центр РАН

e-mail: ddn063@gmail.com

Использование ацентричных органических катионов, а также сложных ацентричных анионов является распространенным способом получения необычных структурных мотивов, например, низкоразмерных, пористых, структур «солевого включения» и т.д. Другим важным структурообразующим фактором, влияющим на их разнообразие, является характер водородных связей, который позволяет в дальнейшем адаптировать структуру благодаря использованию различных органических темплатов, в частности, производных от катиона аммония.

Среди соединений селена(IV) существует многочисленное семейство так называемых «слоистых гидроселенитов», в которых присутствуют слои состава  $[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2]$  ( $\text{M}$  - двухвалентный переходный металл) [1,2]. В данной работе нами получен первый «слоистый гидрофосфит» этилендиаммония,  $(\text{enH}_2)[\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{Cl}_2]$ , который является полным структурным аналогом изученного ранее соединения состава  $(\text{enH}_2)[\text{Co}(\text{HSeO}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Учитывая, что семейство гидроселенитов с общей формулой  $(\text{enH}_2)[\text{M}(\text{HSeO}_3)_2\text{X}_2]$  включает в себя представителей с  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  и  $\text{Cd}$  и  $\text{X} = \text{Cl}$  и  $\text{Br}$ , то возможны и их аналоги среди «слоистых гидрофосфитов».

Кристаллы новых соединений были получены изотермическим испарением растворов, содержащих галогенид двухвалентного металла, диамин и фосфористую кислоту в мольном соотношении 1:1:3, соответственно. Образование кристаллов наблюдалось через 5 – 15 дней после начала синтеза. Кристаллические структуры изучены методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku Synergy S (HyPix-детектор, MoK $\alpha$ -излучение) (Таблица 1). Было установлено, что все изученные соединения полностью изоструктурны соответствующим аналогам среди «слоистых гидроселенитов» [3].

**Таблица 1.** Параметры элементарных ячеек новых слоистых хлорид-гидрофосфитов

Соединение	$\text{enH}_2\text{Cd}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{enH}_2\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{enH}_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{Cl}_2$	$\text{enH}_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2\text{Cl}_2$
Пр. гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	8.6127(2)	8.6616(3)	8.6459(2)	8.6390(4)
$b, \text{Å}$	7.5771(2)	7.4054(3)	7.2687(1)	7.3499(3)
$c, \text{Å}$	10.2469(2)	9.9699(5)	9.6968(2)	9.8190(4)
$\beta, ^\circ$	114.711(2)	113.525(4)	112.820(2)	112.852(4)

## Литература

1. Rao C.N.R., Behera J.N., Dan M. Chem. Soc. Rev. 2006, 35, 375-387.
2. Charkin D.O. et al. Int. J. Mol. Sci. 2023, 24, 14202.
3. Charkin D.O. et al. Struct. Chem. 2024. (in press)

## Кристаллическая и электронная структура $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$

Дьячков Е.Г.<sup>1</sup>, Шкварин А.С.<sup>1</sup>, Титов А.А.<sup>1</sup>, Пряничников С.В.<sup>2</sup>, Титов А.Н.<sup>1</sup>

1 - ИФМ УРО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: dyachkov.evgeniy.98@mail.ru

Дихалькогениды переходных металлов являются широким классом материалов, которые демонстрируют как широкий ряд фундаментальных свойств, так и перспективы практических применений. Кристаллическая структура этих материалов, состоящая из так называемых «сэндвичей» Ch-TM-Ch (Ch – халькоген, TM – переходный металл) с сильной связью между атомами в «сэндвиче» и слабой между самими «сэндвичами» позволяет внедрять в межслоевое пространство различные атомы или молекулы. Дополнительный интерес к этой системе представляет явление ретроградной растворимости, позволяющее выделять наноструктурные включения непосредственно в межслоевом пространстве решетки матрицы [1]. Нами установлено наличие явления ретроградной растворимости для железа [2] и никеля [3]. В обоих случаях в качестве включений образуются селениды переходного металла.

Нами был выполнен твердофазный синтез из исходных элементов при высокой температуре (950 °С) образцов  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  в широком концентрационном диапазоне ( $x, y = 0.1; 0.25; 0.33; 0.5$ ). Структуру поликристаллических образцов  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  определяли с использованием рентгеновской порошковой дифракции (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima (излучение  $\text{Cu K}\alpha_1$ , графитовый монохроматор,  $2\Theta = 5\text{--}90^\circ$ ) в ЦКП "Урал-М" (Института металлургии УрО РАН).

Анализ дифрактограмм показал, что упорядочение со сменой пространственной группы от  $P\text{-}3m1$  к  $I2/m$  наблюдается только для изоконцентрационного разреза  $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$ . Не наблюдается моноклинного упорядочения для всех других составов, даже если суммарная концентрация интеркалированного металла превышает порог протекания, выше которого наблюдается моноклинное упорядочение. В составах с  $x$  или  $y > 0.1$  наблюдается появление второй фазы,  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ . Обнаружена зависимость состава навески основной фазы и состава  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ , что позволяет варьировать состав включений. Выполненные расчеты электронной структуры в программном пакете Quantum ESPRESSO в зависимости от содержания Fe и Ni показали наличие гибридных орбиталей Fe3d/Ni3d, что соответствует формированию ковалентных связей Fe-Ni, что, по всей видимости не дает образовываться селенидам железа и никеля, как это наблюдалось для моноинтеркалатов.

### Литература

1. Titov A.N. et al. J. Phys. Chem. Lett., 2018, 9, 5183.
2. Shkvarina E.G. et al. J. Struct. Chem., 2016, 57, 710.
3. Shkvarina E.G. et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2024, 26, 15999.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-20029).*

# Синтез и кристаллическая структура шпинелей на основе $\text{Fe}_3\text{O}_4$ с допированием лантаном и самарием

Желудкевич А.Л.<sup>1</sup>, Римский Г.С.<sup>1</sup>, Минчукова О.Ф.<sup>1</sup>, Дубинин Н.А.<sup>1</sup>,  
Руткаускас А.В.<sup>2</sup>, Макоед И.И.<sup>3</sup>

1 - ГО «Научно - практический центр НАН Беларуси по материаловедению»

2 - Лаборатория Нейтронной Физики им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна, РФ

3 - Учреждение образования «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина», Брест, Беларусь  
e-mail: zheludkevich27@gmail.com

Ферриты со структурой шпинели  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  привлекают пристальное внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим свойствам, который определяет широкий круг прикладных применений. Проведен синтез наноструктурированных шпинелей  $\text{La}:\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Sm}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В качестве оптимального метода синтеза наноразмерного магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и наноструктурированных шпинелей  $\text{La}:\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Sm}:\text{Fe}_3\text{O}_4$  выбран метод химического соосаждения. Для синтеза в качестве исходных реагентов использованы: железо (II) сульфат гептагидрат ( $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и железо (III) нитрат нонагидрат ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). В качестве легирующего материала был использован лантана (III) нитрат гексагидрат ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и самария (III) нитрат гексагидрат ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Получены наночастицы шпинелей  $\text{R}:\text{Fe}_3\text{O}_4$ , легированные редкоземельными элементами ( $\text{R} = \text{La}, \text{Sm}$ ) с концентрацией 1 ат.%, 2,5 ат.% и 5 ат.%.

Методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\Theta = 10 - 70^\circ$  исследована кристаллическая структура и фазовый состав шпинелей на основе  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с допированием лантаном и самарием. Рентгеновские спектры свидетельствуют о том, что допирование лантаном и самарием не оказывает существенного влияния на кристаллическую структуру исходного магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Все наблюдаемые на рентгенограммах дифракционные пики проиндексированы в рамках инверсной структуры шпинели (рис.1). При допировании магнетита лантаном и самарием ионы  $\text{Lu}^{3+}$  и  $\text{Sm}^{3+}$  замещают ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях. С увеличением допирования в обеих системах наблюдается увеличение размера кристаллитов. Увеличение размера частиц, вероятнее всего является следствием эффекта, вызванного напряжением вследствие легирования более крупными ионами редкоземельных элементов в меньшие позиции ионов  $\text{Fe}^{3+}$  [1].

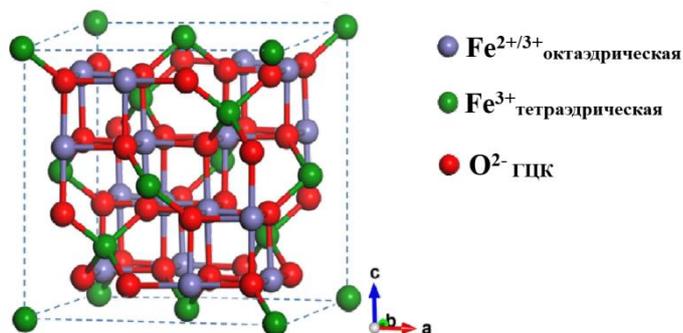


Рисунок 1. Схематическое изображение элементарной ячейки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в кубической конфигурации пространственной группы  $Fd\bar{3}m$ .

## Литература

1. Aashima, A., Uppal, S., Arora, A., Gautam, S., Singh, S., Choudhary, R. J., & Mehta, S. K. *RSC Advances*, 2019, 9(40), 23129–23141.

Работа выполнена в рамках международного совместного гранта Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований и Российского Научного Фонда (грант № T23PHFM-023).

## Роль структурного состояния сплава $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$ в характере изменения поверхности после коррозионных испытаний

Исхакова Э.И.<sup>1,2</sup>, Чуракова А.А.<sup>1,2</sup>

1 - Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

2 - Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия  
e-mail: elmira.iskhakova.74@mail.ru

Материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ) активно используются в медицине как материалы, внедряемые в организм для длительного функционирования [1-2]. В настоящее время ведутся исследования по улучшению свойств никелида титана, включая коррозионную стойкость [3] и биосовместимость, поскольку из-за коррозионного разрушения материала возможно негативное влияние (токсичное, канцерогенное) нерастворимых соединений никеля на организм человека. Нитинол – это сплав с памятью формы, который характеризуется способностью восстанавливаться после значительной деформации и возвращаться к предварительно подготовленной форме при нагревании выше температуры превращения [4]. Выполнены исследования по изучению устойчивости к коррозии сплава  $Ti_{49.0}Ni_{51.0}$  с B2 структурой (ОЦК решетка типа CsCl). Для получения крупнозернистой структуры была осуществлена закалка сплава в воду с последующим проведением отжигов при температуре 430 °С в течение 1 и 10 часов при температуре старения. Ультрамелкозернистая структура была получена путем применения равноканального углового прессования с последующим проведением отжигов при температуре 430 °С в течение 1 и 10 часов (температура соответствует температуре старения). После этого образцы были погружены на 30 суток в коррозионные растворы, имитирующие биологическую среду организма: растворы 0,9% NaCl, Рингера и Хэнкса. Методами энергодисперсионного анализа на РЭМ и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были определены продукты коррозии. Данные исследования показали образование на поверхности оксидной пленки  $TiO_2$  и продуктов коррозии в виде кристаллов солей, соответствующих составам коррозионных сред, которые зависят от состава раствора и других факторов. Изучение структуры поверхности сплава при помощи атомно-силового микроскопа показало, что на ней наблюдаются образования кристаллов солей. Также были определены параметры рельефа поверхности, которые в среднем варьируются от 2 до 7 мкм.

### Литература

1. Ivanov Berger-Gorbet, M., Broxup, B., Rivard, C., & Yahia, L. (1996). Biocompatibility testing of NiTi screws using immunohistochemistry on sections containing metallic implants. *Journal of Biomedical Materials Research*, 32(2), 243-248.
2. Petrov Wever DJ, Elstrodt JA, Veldhuizen AG, et al. Scoliosis correction with shape-memory metal: results of an experimental study. *Eur Spine J* 2002 11:100-106
3. А. А. Чуракова, Э. М. Каюмова коррозионное поведение и анализ поверхности сплава TiNi с большим содержанием Ni // *Наноиндустрия*, Том 16, № 3–4, 2023
4. Sanders JO, Sanders AE, More R, et al. A preliminary investigation of shape memory alloys in the surgical correction of scoliosis. *Spine (Phila Pa 1976)* 1993 18:1640-6.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.

# Изучение новой гибридной электростатически связанной валлериитоподобной структуры на основе 2D халькозиноподобных и LDH-слоев

Карпов Д.В., Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Карачаров А.А.

Институт химии и химической технологии – обособленное учреждение ФИЦ КНЦ СО РАН (ИХХТ СО РАН), Красноярск, Россия  
e-mail: denikarp@mail.ru

Ранее нами был успешно осуществлен синтез монофазных валлериитов и точилинитов в гидротермальных условиях<sup>1</sup>. Варьирование состава реакционной среды позволило установить, что отсутствие ионов железа в системе приводит к формированию новой, ранее не описанной фазы. Изучение продуктов синтеза методами РФА, ПЭМ и микродифракции электронов позволило установить, что новая фаза имеет сходное с валлериитами строение и состоит из турбостратно-разупорядоченных отрицательно заряженных 2D халькозиноподобных слоев и положительно заряженных LDH-слоев. Сульфидные и гидроксидные подрешетки имеют общий параметр «с» и несоизмеримы в плоскости а-б. Полученная фаза представляет интерес как потенциальный анодный материал в новых типах аккумуляторов, в термоэлектрических преобразователях, при создании тонкопленочных солнечных батарей.

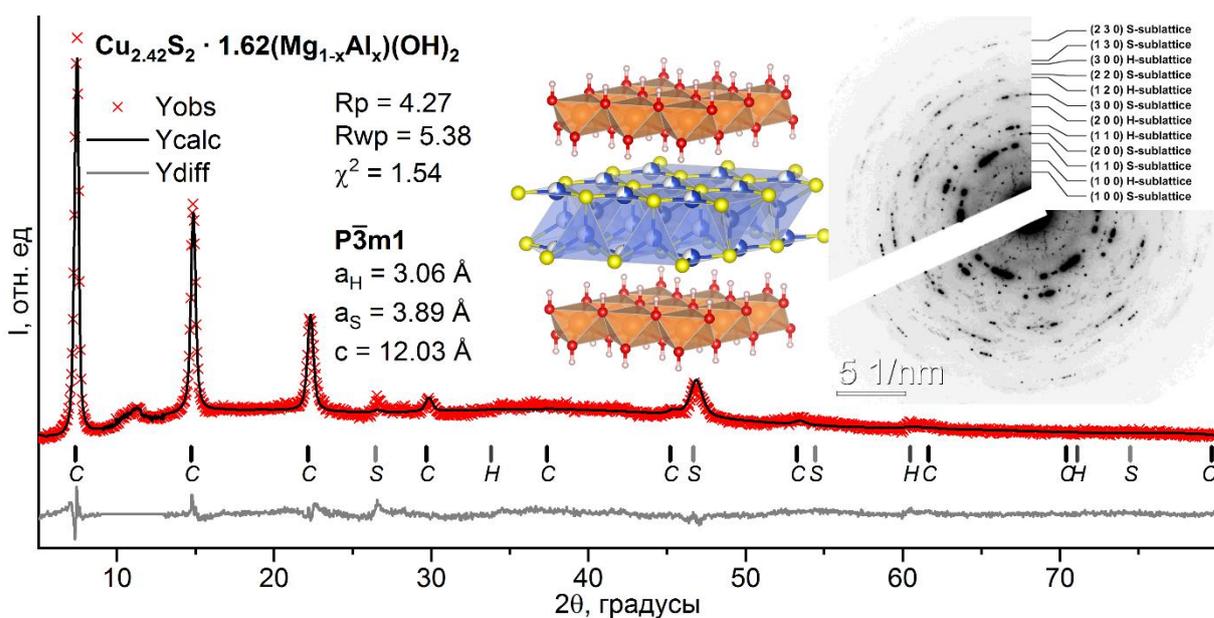


Рисунок 1. Данные порошковой рентгеновской дифрактометрии и микродифракции электронов, а также установленная на их основе структура новой фазы

## Литература

1. Mikhlin Yu., Borisov R. Vorobyev S., Tomashevich Ye., Romanchenko A., Likhatskiy M., Karacharov A., Bayukov O., Knyazev Y., Velikanov D., Zharkov S., Krylov A., Krylova S., & Nemtsev I. *J. Mater. Chem. A*. 2022. **10**. #17. P. 9621 - 9634.

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00321.

## Синтез новых боратов серебра - представителей структурных семейств лардереллита и витчита

Киреев В.Е.<sup>1</sup>, Волков С.Н.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1,2</sup>, Аксенов С.М.<sup>1</sup>

1 - ФИЦ КНЦ РАН

2 - Химический факультет, МГУ им. Ломоносова

e-mail: kvad2000@yandex.ru

Бораты вызывают все больший интерес благодаря удачному сочетанию разнообразной структурной химии и физических свойств [1-2]. Многие соединения прозрачны в широких оптических диапазонах вплоть до глубокого ультрафиолета, а также они демонстрируют отличные нелинейно-оптические характеристики. Помимо этого, они представляют собой перспективные матрицы для создания люминесцентных материалов. Благодаря переменному координационному окружению бора (линейному, треугольному и тетраэдрическому), а также многочисленным способам их объединения, бораты характеризуются широким разнообразием структурных типов, что существенно затрудняет их кристаллохимическую классификацию.

В данной работе нами были получены два новых водных бората серебра с общими формулами  $\text{Ag}_2\text{V}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  с использованием модификации мягкого гидротермального синтеза в герметичных кварцевых трубках и конвекционной камеры [3]. Основу боратного аниона в кристаллической структуре  $\text{Ag}_2\text{V}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (структурный аналог минерала лардереллита) составляют протонированные пентаборатные группы  $\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH})_2$ , которые объединяются с образованием цепочек. Длины связей в треугольниках  $\text{VO}_3$  (1.348-1.395 Å) и тетраэдрах  $\text{VO}_4$  (1.434-1.497 Å) находятся в хорошем согласии со средними значениями 1.370 и 1.476 Å, соответственно [4]. Обе позиции катионов серебра тетраэдрически координированы и проявляют сильный ангармонизм тепловых колебаний, фигуры которых имеют сложную выпукло-вогнутую форму, вытянутую вдоль направления слабых связей  $\text{Ag} \cdots \text{OH}_2$ .

Кристаллическая структура  $\text{Ag}_2\text{V}_5\text{O}_8(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  также содержит протонированные пентаборатные группы, которые образуют полярные слои. Данное соединение относится к структурному семейству витчита [5], в котором полярные боратные слои уложены неполярно и объединяются за счет дополнительных катионов и молекул воды. Позиции  $\text{Ag}1$  и  $\text{Ag}2$ , а также  $\text{Ag}3$  и  $\text{Ag}4$  располагаются между соседними слоями, с разных сторон от боратного слоя, соответственно. При этом, позиции  $\text{Ag}1$  и  $\text{Ag}3$  координируются четырьмя, а  $\text{Ag}2$  и  $\text{Ag}4$  - пятью атомами кислорода. Длины связей в  $\text{VO}_3$  (1.348-1.395 Å) и  $\text{VO}_4$  (1.434-1.497 Å) также близки к средним значениям, приведенным выше [4].

### Литература

1. Mutailipu M., Poppelmeier K.R., Pan S., *Chem. Rev.*, 2021, 121, 1130.
2. Bubnova R., Volkov S., Albert B., Filatov S., *Crystals*, 2017, 7, 93.
3. Volkov S.N., et al. *Solid State Sciences*, 2024, 148, 107414.
4. Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. *Rev. Mineral. Geochem.*, 1996, 33, 41.
5. Yamnova N.A., Aksenov S.M., Eremin N.N., *New data on Minerals*, 2014, 49, 75.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-73-10078.

## Высокотемпературные процессы «порядок-беспорядок» на примере фаз типа стиллуэллита $RBVO_5$ ( $R = La, Ce, Nd, Ba, T = Si, P$ ) и $Ca_2V_2O_5$

Копылова Ю.О.<sup>1,2,3</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,3</sup>, Волков С.Н.<sup>2,3</sup>, Горелова Л.А.<sup>1</sup>,  
Юхно В.А.<sup>3</sup>, Бубнова Р.С.<sup>3</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

2 - Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр РАН", Апатиты, Россия

3 - Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: yuliua.kopylova@gmail.com

В результате исследования ряда соединений  $RBVO_5$  ( $R = La, Ce, Nd, Ba, T = Si, P$ ) и  $Ca_2V_2O_5$ , испытывающих высокотемпературные фазовые переходы, были подробно изучены происходящие при нагреве процессы типа «порядок-беспорядок». Все фазы упорядочиваются с повышением температуры, симметрия кристаллической структуры повышается. Тепловое расширение резко анизотропно, значения линейного КТР достигают отрицательных значений в области перестройки структуры.

Стиллуэллит-(Ce) и его синтетические аналоги,  $LaBSiO_5$  и  $NdBSiO_5$ , испытывают обратимый фазовый переход от полярной (сегнетоэлектрической) к неполярной (параэлектрической) полиморфной модификации при нагревании, связанный с процессом упорядочения позиции атома кислорода в тетраэдре  $VO_4$ . Для данных соединений наблюдается выраженная анизотропия теплового расширения: максимальное удлинение происходит вдоль цепочек (направление  $[001]$ ), КТР в области превращения достигает отрицательных значений в перпендикулярном направлении, что связано с резким сближением расщепленных атомов кислорода в  $VO_4$ . Температура перехода резко возрастает при уменьшении радиуса лантаноида от  $150\text{ }^\circ\text{C}$  для  $LaBSiO_5$  и  $450\text{ }^\circ\text{C}$  для стиллуэллита-(Ce) до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  для  $NdBSiO_5$ . Тип нететраэдрического катиона в фазах типа стиллуэллита может определять термическое поведение: для  $BaBPO_5$ , полиморфных переходов и процессов типа «порядок-беспорядок» не зафиксировано, тепловое термического расширение характеризуется отсутствием анизотропии.

Борат кальция  $Ca_2V_2O_5$  при нагревании претерпевает превращение из низкотемпературной  $\gamma$ -модификации через промежуточную  $\beta'$ -фазу ( $511\text{ }^\circ\text{C}$ ) в высокотемпературную  $\alpha$ -модификацию ( $587\text{ }^\circ\text{C}$ ). С повышением температуры позиция мостикового атома кислорода в изолированных группах  $V_2O_5$  разупорядочивается; промежуточная  $\beta'$ -модификация демонстрирует как позиционную модуляцию (для всех атомов), так и модуляцию заселенности для мостикового атома кислорода. Альтернативно, промежуточная  $\beta'$ -модификация может быть описана как 56-кратная сверхструктура. Тепловое расширение  $Ca_2V_2O_5$  сильно анизотропно и обусловлено сдвиговыми деформациями в плоскости моноклинности, перпендикулярно борокислородным треугольникам. Наибольшее сжатие наблюдается для  $\beta'$ -фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10078. Авторы благодарят центры «Рентгенодифракционных методов исследований» и «Геомодель» СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.*

# Изучение однородности монокристаллов $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$

Кудрявцев А.Л.<sup>1,2</sup>, Серебренникова П.С.<sup>1,2</sup>, Наумов Н.Г.<sup>2</sup>, Громилов С.А.<sup>1,2</sup>

1 - НГУ, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

2 - ИИХ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр-кт Академика Лаврентьева, 3

e-mail: kudryatvcevarteml@gmail.com

Оксиды редкоземельных элементов со структурой биксбийита (пр. гр.  $Ia-3$ ,  $Z = 16$ ), обладают высокой температурой плавления, превышающей  $2400^\circ\text{C}$ , а также несколько имеют фазовых переходов, что значительно усложняет получение их в виде крупных монокристаллов. В работе [1] было показано, для получения мелкокристаллического продукта  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  ограниченно применим высокотемпературный метод роста из раствора-расплава. Цель работы состояла в изучении однородности продукта синтеза, полученного при исходном соотношении  $Y/Eu = 1/1$ .

Исследование  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  было проведено по оригинальной методике уточнения параметров элементарной ячейки в схеме Бонда [2]. Были исследованы 5 монокристаллов с размерами от 20 до 40 мкм, отобранных из разных частей синтезированного продукта. Установлено, что параметры кубической элементарной ячейки лежат в интервале от  $10.6902(7)$  до  $10.7045(7)$  Å. Таким образом, можно утверждать, что продукт является неоднородным. При оценке соотношения  $Y/Eu$  в изученных монокристаллах было использовано правило Вегарда. Для построения соответствующей прямой были использованы литературные данные, а также результаты проделанного нами рентгеноструктурного анализа. В результате установлено, что в синтезированном твердом растворе  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  разброс значений  $x$  в диапазоне  $0.27 \div 0.40$ .

Для использования твердых растворов  $(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3$  в качестве функциональных материалов важно иметь представление о зависимости параметра ячейки от температуры, на рис. 1 показаны сравнительные характеристики  $Y_2O_3$  и  $(Y_{0.62}Eu_{0.38})_2O_3$

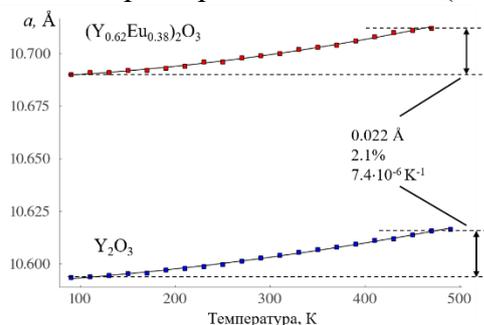


Рисунок 1. Зависимости параметра  $a$   $Y_2O_3$  и  $(Y_{0.62}Eu_{0.38})_2O_3$  от температуры

## Литература

1. Николаев Р.Е., Яковлева А.М., Тарасенко М.С., Сухих А.С., Трифонов В.А., Наумов Н.Г. *Журн. Структур. Химии*, 2023, 64(7), 1206-1211.
2. Кудрявцев А.Л., Серебренникова П.С., Наумов Н.Г., Громилов С.А. *Журн. Структур. Химии*, 2024, 65(10), 133158.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22- 20017, <https://rscf.ru/project/24-22-20017/>.

# Молекулы в порах органических и полупроорганических кристаллов и наноструктур: рентгенодифракционные исследования

Левин А.А., Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

e-mail: aleksandra.a.levin@mail.ioffe.ru

В настоящее время большой интерес вызывают объекты, содержащие в своей структуре нанопустоты или нанопоры, которые могут быть заполнены молекулами меньшего или сопоставимого размера, что приводит к существенному изменению физических свойств кристаллических материалов или наноструктур. Внедрение молекул в нанопустоты кристаллов или нанопоры наноструктур может приводить к модификации микроструктурных областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей (кристаллитов), появлению микродеформаций в них и изменению параметров элементарной ячейки этих кристаллов и кристаллических фаз, внедрённых в наноструктуры. Эти микроструктурные и структурные изменения изучаются с использованием различных рентгенодифракционных (РД) методов, включая анализ профилей РД линий, а также методы Ле Бойля и Ритвельда.

В представленной работе даётся обзор РД исследований [1 – 4] органических и полупроорганических кристаллов, а также наноструктур с внедрёнными в их нанопустоты или нанопоры органическими молекулами.

В органических сегнетоэлектрических кристаллах 2-метилбензимидазола (МБИ), выращенных из различных растворителей [1], наблюдается асимметрия рентгеновских отражений, которая интерпретируется, как результат неоднородного распределения молекул растворителя в нанопустотах кристаллической структуры МБИ, имеющих размеры, сравнимые с размерами молекул. В результате, образуются наноразмерные области с одинаковой кристаллической структурой МБИ, но со слегка отличающимися параметрами элементарных ячеек и заметным различием величин размеров кристаллитов и микродеформации. Аналогичная ситуация наблюдается при внедрении молекул СА в нанопустоты кристаллической структуры органических пьезоэлектрических кристаллов  $\gamma$ -глицина ( $\gamma$ -Gly) и его centrosymmetric полиморфа  $\alpha$ -Gly [2]: образующиеся наноразмерные области с одинаковой кристаллической структурой  $\gamma$ -Gly или  $\alpha$ -Gly имеют слегка отличающиеся параметры элементарных ячеек и заметно различающиеся параметры микроструктуры. Так же, наноразмерные области с кристаллическими структурами МБИ, но слегка отличающимися структурными и заметно различающимися микроструктурными параметрами образуются в наноструктурах (пористых боратных стеклах (PG) и нанотрубках хризотил асбеста (ChA)) после заполнения нанопор PG и нанотрубок ChA молекулами МБИ [3] из-за случайного распределения пор в PG и упорядоченной параллельной упаковки нанотрубок в ChA. Напротив, в сегнетоэлектрическом триглицинсульфате (TGS), допированном молекулами СА, такие области не образуются [4]. Внедрение молекул СА в более крупные нанопустоты кристаллической структуры TGS приводит только к уменьшению объема элементарной ячейки.

## Литература

1. Balashova E., Levin A.A., Fokin A., Redkov A., Krichetsov B. *Crystals*, 2021, 11(11), 1278.
2. Balashova E., Levin A.A., Davydov V., Smirnov A., Starukhin A., Pavlov S., Krichevstov B., Zolotarev A., Zhang H., Li F., Ke H., *Crystals*, 2022, 12(10), 1342
3. Balashova E., Levin A.A., Pavlov S., Starukhin A., Fokin A., Kurdyukov D., Eurov D., Krichevstov B., *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, 24(18), 13740.
4. Balashova E., Levin A.A., Davydov V., Smirnov A., Starukhin A., Pavlov S., Krichevstov B., Zolotarev A., Zhang H., Li F., Ke H., *Crystals*, 2022, 12(5), 679.

# Изучение локальной структуры в твёрдых растворах структурного типа $\text{IrIn}_3$ методом ЯКР и её влияние на проявляемые функциональные свойства

Лиханов М., Ткачев А.В., Гиппиус А.А., Шевельков А.В.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова*

*e-mail: likhanovms@my.msu.ru*

Интерметаллические соединения, относящиеся к структурному типу  $\text{IrIn}_3$ , представляют большой интерес в качестве основы для создания перспективных термоэлектрических материалов в среднетемпературном интервале. Так, твёрдый раствор  $\text{RuIn}_{3-y}\text{Zn}_y$  демонстрирует коэффициент термоэлектрической добротности равный  $ZT = 0.8$ . Кроме того, представители данного структурного типа предоставляют плодородную почву для изучения электронного строения и проверки теоретических предсказаний. Поскольку соединения с количеством валентных электронов (КВЭ) равным 17 обладают полупроводниковым характером проводимости, а 18 – металлическим, то создание твёрдых растворов замещения позволяет варьировать количество и тип носителей заряда, а следовательно, влиять на термоэлектрические свойства. Как показали экспериментальные исследования, в действительности простой подход жестких зон оказывается несостоятельным: замещение с увеличением КВЭ в 17-электронном  $\text{FeGa}_3$  железа на кобальт приводит к постепенному концентрационному переходу полупроводник-металл, а уменьшение КВЭ и вовсе сохраняет полупроводниковые свойства вплоть до максимальных степеней замещения в твёрдых растворах  $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Ga}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}$  и  $\text{Re}$ ). Причины подобного поведения скрываются в особенностях локального кристаллического и электронного строения твёрдых растворов, понять которые позволяет метод спектроскопии ядерного квадрупольного резонанса на ядрах галлия. Локальное окружение галлия, содержащее гантель из переходных металлов, оказывается очень чувствительно к замещению и сильно влияет на вид спектров ЯКР.

В данной работе синтезированы и исследованы методом спектроскопии ЯКР твёрдые растворы на основе  $\text{FeGa}_3$  и  $\text{CoGa}_3$  с замещением переходного металла на рений или марганец. Было показано, что несмотря на различие в размерах  $\text{Mn}$  и  $\text{Re}$  области гомогенности оказываются практически одинаковыми для всех указанных случаев, что объясняется превалированием электронного фактора над геометрическим. Установлено, что при замещении на рений формируются гомогантели  $\text{Re-Re}$  в противовес преимущественному образованию гетерогантелей при замещении на марганец. Изучение температурной зависимости скорости ядерной спин-решеточной релаксации позволило установить механизм релаксации и особенности электронного строения, которые подробно будут обсуждены в докладе.

## Литература

1. Likhanov M.S., Shevelkov A.V. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2020, 69, 2231.
2. Likhanov M.S. et al. *J. Alloys Comp.*, 2019, 804, 331.
3. Gamza M.B. et al. *Phys. Rev. B*, 2014, 89, 195102.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-13-00006.*

# Смешанослойные сульфидно-гидроксидные материалы: взаимосвязь структуры, состава и свойств

Лихацкий М.Н.<sup>1</sup>, Борисов Р.В.<sup>1,2</sup>, Карпов Д.В.<sup>1</sup>, Наслузов В.А.<sup>1</sup>

1 - ИХХТ СО РАН, Красноярск, Россия

2 - СФУ, Красноярск, пр.Свободный, 79

e-mail: [lixmax@icct.ru](mailto:lixmax@icct.ru)

Благодаря ряду необычных свойств двумерные (2D) материалы привлекают острый интерес. Несмотря на это, прямое использование автономных 2D структур бывает затруднено недостаточной окислительно-восстановительной стабильностью, несовместимостью с подложками и т.д., поэтому актуален как поиск новых 2D-материалов, так и получение гибридных структур. В то же время, известен ряд смешанослойных минералов группы валлериита, в которых 2D-слои сульфидного типа ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{FeS}$ ,  $(\text{Fe,Ni})\text{S}$  и др) чередуются с квазимоноатомными слоями двойных слоистых гидроксидов (обычно  $(\text{Mg,Al,Fe})(\text{OH})_2$ ), собираясь в гибридную структуру за счет противоположных электростатических зарядов, а не под действием Ван-дер-Ваальсовых сил. Работы, в которых бы изучались свойства таких структур с материаловедческой точки зрения, единичны [1-3], хотя уже обнаруженные оптические, электронные и магнитные свойства перспективны для потенциальных применений.

Нами выполнены серии гидротермальных синтезов трех групп смешанослойных сульфидно-гидроксидных материалов: валлериитов, точилинитов, включая образцы, легированные 3d- и 4f-элементами, а также не имеющего известного природного аналога смешанослойного материала со стехиометрической формулой  $[\text{Cu}_x\text{S}_2] \cdot 1,65[(\text{Mg}_{1-y}\text{Al}_y)(\text{OH})_2]$ , где  $2,2 < x < 3,0$ ,  $0 < y < 0,25$  и необычными оптическими, электронными, в т.ч. термоэлектрическими свойствами. Обнаружено интенсивное оптическое поглощение валлериитов и точилинитов в видимой и ближней ИК-области спектра, отнесенное на счет диэлектрических резонансов в субмикронных частицах. Найдено, что сопоставимые количества высокоспиновых центров  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  у точилинитов, магнитное упорядочение которых порождает сверхтонкие поля при низких температурах, могут обеспечивать 3D-магнитное взаимодействие между слоями. На примере валлериитов и точилинитов показано, что температуры химического дегидроксилирования LDH-подобных слоев в инертной атмосфере сильно зависят от соотношения количеств ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в гидроксидных слоях. На примере реакции восстановления индигокармина цитратом тринатрия показана возможность использования нанохлопьев валлериита в фотокатализе; изучена модуляция фотокаталитической активности при замещении/допировании валлериита, декорировании наночастицами благородных металлов. В докладе обсуждаются связь электронной структуры валлериитов и точилинитов, полученной путем DFT-моделирования в приближении GGA+U, с их составом, в частности, переменным содержанием  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , дефицита  $\text{Fe}^{3+}$  в сульфидной подрешетке. Представлены корреляции с экспериментально измеренными оптическими и электронными свойствами.

## Литература

1. Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Vorobyev S.A., et.al. *J. Mater. Chem. A.*, 2022, 10, 9621.
2. Mikhlin Y.L., Borisov R.V., Likhatski M.N., et.al. *New J. Chem.*, 2023, 47, 11869.
3. Likhatski M.N., Borisov R.V., Fetisova O.Yu. et al. *ACS Omega* 2023, 8, 36109–36117.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00321.*

# Влияние $h$ -BN на трещиностойкость композитов на основе $TiB_2$ - $ZrB_2$ -SiC

Буяков А.С.<sup>1,2</sup>, Лукьянец М.П.<sup>1</sup>, Шмаков В.В.<sup>1</sup>, Фотин И.А.<sup>1</sup>, Буякова С.П.<sup>1,2</sup>

1 - ИФПМ СО РАН, Томск, Россия

2 - НИ ТПУ, Томск, Россия

e-mail: mpv97@ispms.com

Бориды циркония и титана и композиты на их основе отличаются высокой прочностью, коррозионной– и износостойкостью. Однако, на пути широкого применения такого рода материалов в качестве конструкционных существует барьер в виде высокой хрупкости керамик, ограничивающий надежность изготовленных из них изделий. Многие исследователи посвятили свою работу поиску подходов к увеличению трещиностойкости керамик, большинство из которых могут быть сведены к упрочнению через мостикование трещин трубками и волокнами, или формированию напряженной структуры, оказывающей диссипативное действие на энергию трещины. В настоящей работе исследуется, казалось бы, парадоксальный подход к увеличению трещиностойкости керамических композитов на основе  $TiB_2$ - $ZrB_2$ -SiC через введение частиц нитрида бора, обладающего гексагональным типом кристаллической решетки, отличающегося чрезвычайно низким, по сравнению с матрицей, модулем упругости, порядка 30 ГПа [1].

Исследуемые образцы композитов  $TiB_2$ - $ZrB_2$ -SiC-( $h$ -BN) были получены методом спекания (1850 °С) под давлением (40 МПа) порошковых смесей, содержащих 0, 3, 5 и 7 об.% частиц  $h$ -BN. Порошковые смеси предварительно подвергались высокоэнергетической механической активации. Объемное соотношение компонентов матрицы в композитах  $TiB_2:ZrB_2:SiC$  осталось постоянным и соответствовало 16:69:15.

Рентгеноструктурный анализ спеченных композитов показал, что  $TiB_2$  и  $ZrB_2$  формируют нестехиометрический твердый раствор  $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$ . Анализ микроструктурных параметров фаз показал, что по мере увеличения содержания частиц  $h$ -BN величина микроискажений кристаллической решетки  $(Zr_{0,83}Ti_{0,17})B_2$  снижается. По-видимому, это сопряжено с релаксацией характерных для полученных методом горячего прессования керамик внутренних остаточных напряжений, обусловленной введением в матрицу низко модульных включений.

Исследование трещиностойкости методом трехточечного изгиба образцов в форме балок с V-образным надрезом показало, что введение 3 об. % частиц  $h$ -BN приводит к увеличению  $K_{IC}$  композита от 4.33 до 4.77 МПа $\times$  м<sup>1/2</sup>. При 5 об. %  $h$ -BN трещиностойкость достигает 6.01 МПа $\times$  м<sup>1/2</sup>, а увеличение содержания  $h$ -BN до 7 об. %, наоборот, ведет к снижению  $K_{IC}$  до 4.31 МПа $\times$  м<sup>1/2</sup>. Поскольку исследования микроструктурных параметров фаз показали снижение величины микроискажений кристаллической решетки матрицы, можно заключить, что наблюдаемое увеличение трещиностойкости сопряжено не с действием остаточных сжимающих микронапряжений, а реализацией механизма Кука–Гордона, заключающемся в бифуркации трещин на слабых интерфейсах матрица–включение с соответствующим делением ее энергии [2, 3].

## Литература

1. Eichler J., Uibel K., Lesniak C., Adv. Sci. Technol., 2010, 65, 61–69.
2. Cook J., Gordon J.E., Evans C.C., Marsh D.M., Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci., 1964, 282, 508–520.
3. Buyakov A.S., Mirovoy Yu.A., Smolin A.Yu., Buyakova S.P., Cer. Int., 2021, 47(8), 10582/

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

# Псевдодопирование как результат изовалентного замещения в системе $Zr_xTi_{1-x}Se_2$

Меренцов А.И.<sup>1</sup>, Piš I.<sup>2</sup>, Шкварин А.С.<sup>1</sup>, Постников М.С.<sup>1</sup>, Ярмошенко Ю.М.<sup>1</sup>,  
Шкварина Е.Г.<sup>1</sup>, Титов А.А.<sup>1</sup>, Онищенко А.О.<sup>1</sup>, Титов А.Н.<sup>1</sup>

1 - Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - CNR - Istituto Officina dei Materiali, Basovizza, Trieste, Italy

e-mail: alexander.merentsov@urfu.ru

Слоистые дихалькогениды переходных металлов  $ZrSe_2$  и  $TiSe_2$  являются изоструктурными соединениями (пространственная группа  $R\bar{3}m1$ ) с ожидаемой неограниченной растворимостью при формировании твёрдых растворов замещения  $Zr_xTi_{1-x}Se_2$ . Одинаковая степень окисления +4 титана и циркония в своих дихалькогенидах предполагает неизменность концентрации носителей заряда при постепенном изменении электронной структуры твёрдых растворов от узкощелевого полупроводника  $TiSe_2$  [1] до полупроводника с непрямой щелью  $ZrSe_2$  [2]. Предыдущие исследования соединений  $Zr_xTi_{1-x}Se_2$  ограничивались исследованиями электронной проводимости в монокристаллах до концентраций  $x = 0.21$  [3] и в интервале концентраций  $0.5 \leq x \leq 0.8$  [2]. Нами проведено всестороннее исследование кристаллической и электронной структуры поли- и монокристаллических образцов соединений  $Zr_xTi_{1-x}Se_2$  в диапазоне концентраций  $0 \leq x \leq 1$ . Поликристаллические соединения синтезированы из пре-синтезированных  $TiSe_2$  и  $ZrSe_2$  в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 800 °С в течение 16 часов с двумя последующими гомогенизационными отжигами при той же температуре в течение 24 часов каждый. Монокристаллы выращивались методом газотранспортных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах в температурном градиенте 15 °С/см. Кристаллическая структура исследована на поликристаллических образцах при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima. Электросопротивление измерялось на монокристаллических образцах в интервале температур 8 – 300 К. Рентгеновские фотоэлектронные спектры в нерезонансном (XPS) и резонансном (ResPES) режимах были получены с чистой поверхности монокристаллических образцов на линии ВАСН синхротрона ELETTRA. Линейная зависимость параметров элементарной ячейки от концентрации циркония свидетельствует о постепенном замещении титана цирконием во всём диапазоне концентраций. На ResPES спектрах  $Ti\ 2p-3d$  присутствует острый пик непосредственно под уровнем Ферми, свидетельствующий о переносе заряда на титан при замещении титана цирконием. Поскольку дно полосы проводимости  $Zr_xTi_{1-x}Se_2$  образовано  $Ti\ 3d_z^2$  и  $Zr\ 4d_z^2$  орбиталями, а энергия связи  $Zr\ 4d$  существенно выше, чем  $Ti\ 3d$ , состояния  $Zr\ 4d$  не вносят вклад в прифермиевскую область. При замещении  $Ti^{4+} \rightarrow Zr^{4+}$  происходит уменьшение плотности состояний вблизи уровня Ферми и, вместе с этим, рост уровня Ферми из-за постоянства концентрация свободных электронов при изовалентном замещении.

## Литература

1. Rasch J.C.E., Stemmler T., Müller B., Dudy L., Manzke R. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 237602.
2. Onuki Y., Hirai T., Shibutani K., Komatsubara T. *J. Inclusion Phen.*, 1984, 2, 279.
3. Kirby R.D., Fagerquist R.L., Nieveen W.N. *Solid State Commun.*, 1984, 51, 131.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-20136)

# Магнитные свойства наночастиц сплавов палладия на основе кобальта и никеля

Минчукова О.Ф.<sup>1</sup>, Желудкевич А.Л.<sup>1</sup>, Римский Г.С.<sup>1</sup>, Чен Й.<sup>2</sup>, Хоу Й.<sup>2</sup>, Ли Ю.<sup>2</sup>

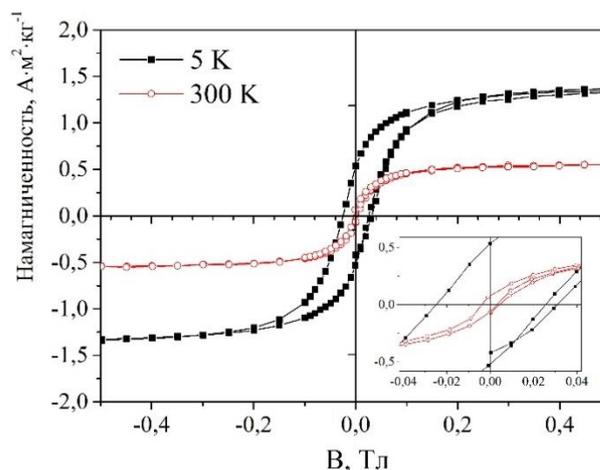
1 - НППЦ НАН Беларуси по материаловедению, Беларусь, 220072, Минск, ул. П.Бровки, 19

2 - Пекинский технологический институт, КНР, 100081, Пекин, район Хайдянь,

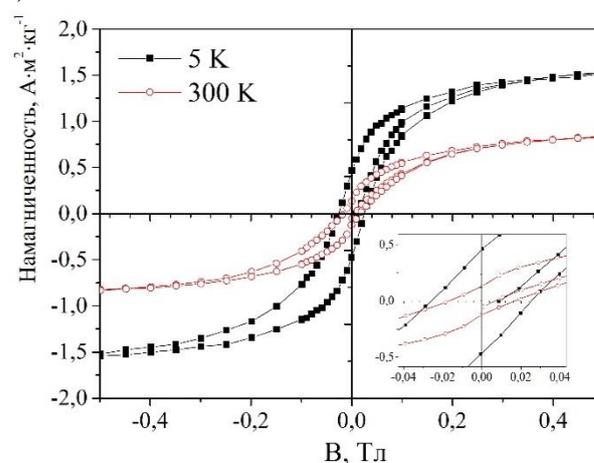
Чжунгуаньцунь, ул. Южная, 5

e-mail: orion\_minsk@tut.by

Синтез нанокристаллических частиц (НЧ) сплавов PdNi и PdCo осуществлялся путем восстановления ацетилацетонатов палладия (II) ([Pd(acac)<sub>2</sub>]), кобальта ([Co(acac)<sub>2</sub>]) и никеля (II) ([Ni(acac)<sub>2</sub>]) в олеиламине (OAm) с аскорбиновой (AA) или бензойной кислотой (BA), которые служат в качестве восстановительного агента в этой реакции [1]. Полученные НЧ имеют узкое распределение по размерам и морфологию, близкую к сферической. Исследования полевых зависимостей намагниченности НЧ сплавов на основе палладия проводились с помощью вибрационного магнитометра в диапазоне магнитных полей 0 – 14 Тл (рис.1). Намагниченность НЧ сплавов PdCo и PdNi достигает насыщения в магнитном поле 2 Тл. Величина коэрцитивной силы при 5 К составляет 260 Э для PdCo и 250 Э для PdNi. При повышении температуры до 300 К она уменьшается до 170 Э для PdCo, а для PdNi становится практически равной нулю. Оба сплава могут представлять собой смесь ферромагнитного и парамагнитного состояний, что является причиной возникновения суперпарамагнетизма. Снижение величины удельной намагниченности насыщения по сравнению с объемными кобальтом и никелем связано с растворением ферромагнитных элементов в немагнитной матрице палладия.



а)



б)

**Рисунок 1.** Полевые зависимости удельной намагниченности наночастиц PdNi (а) и PdCo (б)

## Литература

1. Wang H., Luo W., Zhu L., Zhao Z., E B., Tu W., Ke X., Sui M., Chen C., Chen Q., Li Y., Huang Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(15), 1707219.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национального фонда естественных наук Китая (№ 52171199, 52211530442) и совместного белорусско-китайского гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (№ T23КИ-019).

# Magnetic properties of cobalt and nickel palladium-based alloys nanocrystals

Minchukova O.<sup>1</sup>, Zhaludkevich A.<sup>1</sup>, Rymski G.<sup>1</sup>, Chen Y.<sup>2</sup>, Hou Y.<sup>2</sup>, Li Y.<sup>2</sup>

1 - Scientific-Practical Materials Research Centre, National Academy of Sciences of Belarus

2 - Beijing Institute of Technology

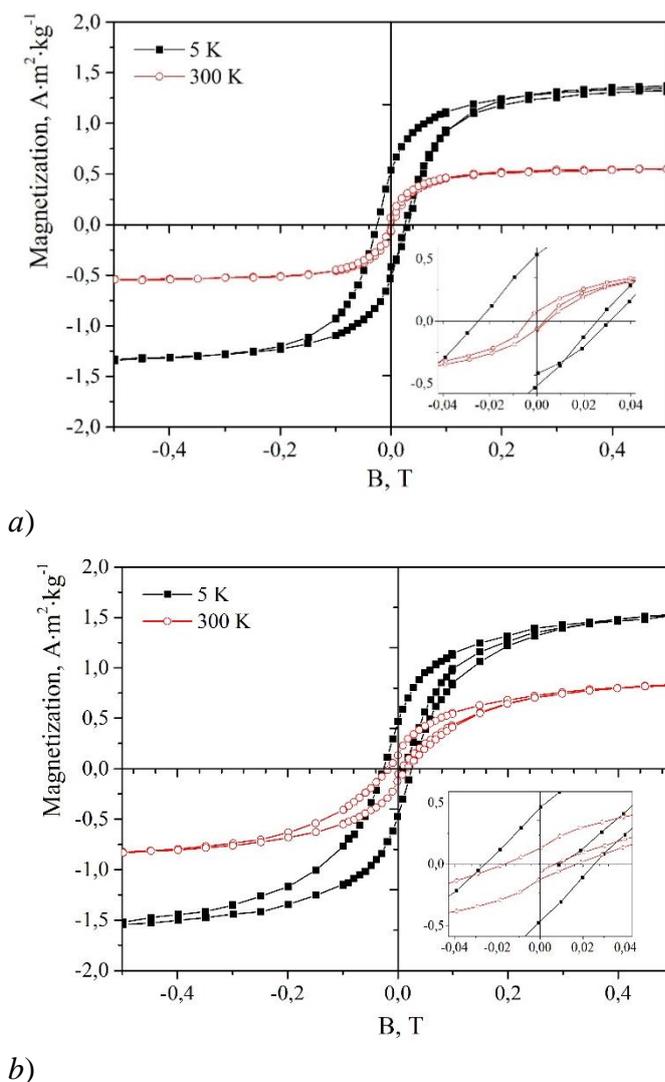
e-mail: orion\_minsk@tut.by

The PdNi and PdCo nanocrystals (NCs) were synthesized by reducing palladium (II) acetylacetonate ( $[\text{Pd}(\text{acac})_2]$ ), cobalt (II) acetylacetonate ( $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ ), and nickel (II) acetylacetonate ( $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ ) in oleylamine (OAm) with small molecules such as ascorbic acid (AA) or benzoic acid (BA) serving as reducing agents in this reaction [1]. The NCs show narrow size distribution with near-spherical morphology. Studies of the magnetization field dependences of the NCs of palladium-based alloys were carried out using a vibration magnetometer in the magnetic field range of 0 – 14 T (Fig.1). The magnetization of PdCo and PdNi alloys NCs reaches saturation in a magnetic field of 2 T. The coercive force at 5 K is 260 Oe for PdCo and 250 Oe for PdNi. When the temperature increases to 300 K, it decreases to 170 Oe for PdCo, and for PdNi it becomes almost equal to zero. Both alloys can be presented as a mixture of ferromagnetic and paramagnetic states, which is the cause of superparamagnetic state appearance. The decrease in the specific saturation magnetization compared to bulk cobalt and nickel is associated with the dissolution of ferromagnetic elements in the non-magnetic palladium matrix.

## References

1. Wang H., Luo W., Zhu L., Zhao Z., E B., Tu W., Ke X., Sui M., Chen C., Chen Q., Li Y., Huang Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(15), 1707219.

*This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 52171199, 52211530442) and joint Belarus-Chinese grant of Belarusian Republican Foundation for Basic Research (No. T23KI-019).*



**Figure 1.** Field dependences of the specific magnetization of PdNi (a) and PdCo (b) NCs

# Синтез и рентгеноструктурное исследование ионных и полимерных соединений капролактама с кремнефтороводородной кислотой и гексафторосиликатом меди (II)

Панасина Т.В., Гиниятуллина Ю.Р., Черкасова Т.Г.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия  
e-mail: ptatjna@rambler.ru

Известны работы согласно которым соединения, содержащие  $\text{SiF}_6^{2-}$ , могут быть использованы в медицине и строительстве [1, 2].

Объектами исследования служат  $(\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_3)_2\text{SiF}_6$  (**1**) и  $[\text{Cu}(\text{Cpl})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{SiF}_6] \cdot 2\text{Cpl}$  (**2**), полученные взаимодействием растворов  $\epsilon$ -капролактама с кремнефтористоводородной кислотой (молярное отношение компонентов 2:1) (**I**) и солью  $\text{CuSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (молярное отношение компонентов 4:1) (**II**).

Синтезированные соединения изучены ИК-спектроскопическим, химическим и рентгеноструктурным методами. Пикнометрическим методом определена плотность полученных соединений.

Соединения **I** и **II** кристаллизуются в триклинной сингонии и имеют ионное и полимерное цепочечное строение соответственно (рис. 1). Геометрия  $\text{SiF}_6^{2-}$ -анионов в структурах **I** и **II** одинакова.

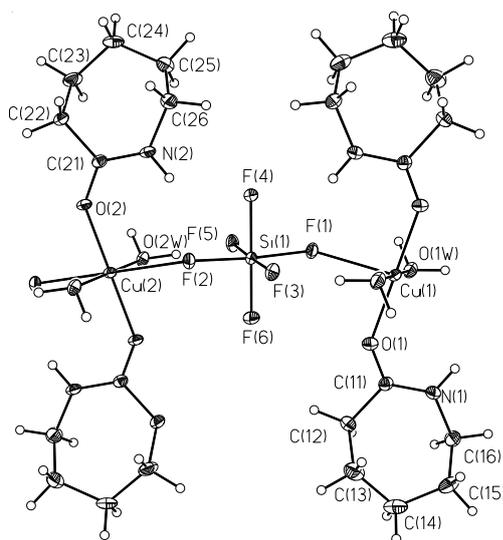


Рисунок 1. Кристаллическая структура соединения II

## Литература

1. Lepsky V.V., Anisimov V.Yu. Biochemical mechanisms of the caries prophylaxis action of hexafluorosilicates. *J. of Education, Health and Sport*. 2015, 5(11), 289.
2. Хотянович О.Е. Пропиточный состав на основе гексафторосиликата цинка для улучшения эксплуатационных свойств бетона. *Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология*. 2018, 2(211), 71.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам ИИХ СО РАН Первухиной Н.В. и Куратьевой Н.В. за оказание помощи в проведении рентгеноструктурных исследований.

# Структурные и оптические свойства сложных оксидов $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$

Панфилова К.А., Фёдорова А.В., Селютин А.А., Шарафиева С.Е.

СПбГУ

e-mail: panfilova24022005@yandex.ru

Сложнооксидная керамика, содержащая атомы редкоземельных элементов, в последние десятилетия привлекает всё большее внимание исследователей. Это связано с набором физико-химических свойств, имеющих потенциальное применение. Хорошо известно, что свойства допированных сложных оксидов существенно зависят от структурных особенностей и природы допирующего элемента.

В работе исследуются структурные особенности и оптические свойства сложных оксидов  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ , полученные в условиях золь-гель синтеза и стандартного твердофазного метода. Полученные образцы были охарактеризованы набором инструментальных методов исследования – рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (EDX), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), спектроскопии диффузного отражения (СДО).

Методом РФА установлено влияние температуры и времени прокаливания шихты на фазовый состав образцов, определены оптимальные условия термической обработки шихты с целью получения стабильных образцов постоянного фазового состава. Методом EDX установлен качественный и количественный состав образцов. Показано, что образцы не характеризуются летучестью компонентов. Состав сложных оксидов сохраняется в соответствии с заложенной стехиометрией в рамках погрешности метода.

Поверхность полученных образцов исследовали методом СЭМ. Поверхность образцов представлена на рисунке 1. Элементное картирование образцов показало равномерное распределение элементов по поверхности.

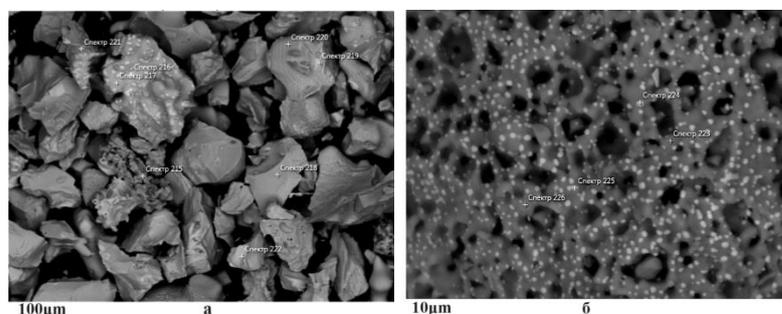


Рисунок 1. СЭМ-изображения для  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$  (а) и  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$  (б)

Из спектров ДО с помощью приближения Тауца рассчитана ширина запрещенной зоны для  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$ . Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) для  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$  составляет 3.86 эВ, для  $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$   $E_g = 3.79$  эВ. Это свидетельствует о малом влиянии алюминия и галлия на оптические свойства исследованных образцов.

*Автор благодарит ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель» научного парка СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.*

# Синтетические оуэнситы с медью и железом: область гомогенности, локальная и протяженная кристаллическая структура, термоэлектрические свойства

Полевик А.О.<sup>1</sup>, Соболев А.В.<sup>1,2</sup>, Пресняков И.А.<sup>1,2</sup>, Лысенко К.А.<sup>1,3</sup>,  
Кульбачинский В.А.<sup>4</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>

1 - Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Университет МГУ-ППИ в Шеньчжэне, Шеньчжень, Китай

3 - Факультет химии, НИУ Высшая школа экономики, Москва, Россия

4 - Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: a.o.polevik@mail.ru

В последние годы активно ведётся поиск новых термоэлектрических материалов на основе синтетических аналогов медь-сульфидных минералов. Преимуществами таких материалов являются нетоксичность и высокая распространенность в природе входящих в их состав элементов, а также возможность оптимизации транспортных свойств путем замещений меди на другие переходные металлы [1]. В данной работе изучались синтетические аналоги минерала оуэнсита  $(\text{Ba,Pb})_6(\text{Cu,Fe,Ni})_{25}\text{S}_{27}$ .

В работе впервые установлена возможность получения поликристаллических оуэнситов составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $8 < x \leq 25$ ), при этом область гомогенности находится в диапазоне составов  $8 < x < 18$ . Зависимость параметра элементарной ячейки оуэнситов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 8 - 25$ ) от содержания железа содержит несколько линейных участков, что может свидетельствовать о структурных особенностях ряда твердых растворов, которые могут проявиться в термоэлектрических свойствах.

Методом химического транспорта с иодом получены монокристаллы оуэнситов в диапазоне составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 9.8 - 25$ ). Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов установлено, что оуэнсит кристаллизуется в кубической сингонии, атомы переходных металлов находятся в октаэдрическом окружении атомов серы в позиции  $1b$  и в тетраэдрическом окружении – в позиции  $24m$ . При этом для любых составов позиция  $1b$  заселена только железом, а в позиции  $24m$  смешаны медь и железо.

Для оуэнситов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 9 - 17$ ) записаны  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры при комнатной температуре. Анализ зависимостей параметров сверхтонких взаимодействий от состава указывает на уменьшение средней степени окисления железа и степени искажения тетраэдров  $(\text{Fe/Cu})\text{S}_4$  с увеличением содержания железа.

Проведены измерения термоэлектрических свойств оуэнситов составов  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{25-x}\text{Fe}_x\text{S}_{27}$  ( $x = 9, 13, 15, 17$ ) в диапазоне температур  $T = 123 - 323$  К. Образец состава  $x = 9$  оказался полупроводником p-типа, тогда как образцы  $x = 13, 15, 17$  – полупроводниками n-типа. Малые значения фактора мощности в данном температурном диапазоне позволяют достичь лишь  $ZT_{\text{max}} = 0.002$  при  $T = 323$  К для  $\text{Ba}_6\text{Cu}_{12}\text{Fe}_{13}\text{S}_{27}$ , однако, крайне низкие значения теплопроводности ( $\kappa \approx 0.2$  Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) для всех образцов указывают на возможность достижения высоких значений термоэлектрической добротности при более высоких температурах.

## Литература

1. Powell A.J. *Appl. Phys.*, 2019, 126, 100901.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, проект №075-15-2021-1353.

# Термические характеристики твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Тугова Е.А.<sup>1,2</sup>, Карпов О.Н.<sup>3</sup>, Попова В.Ф.<sup>2</sup>

1 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе

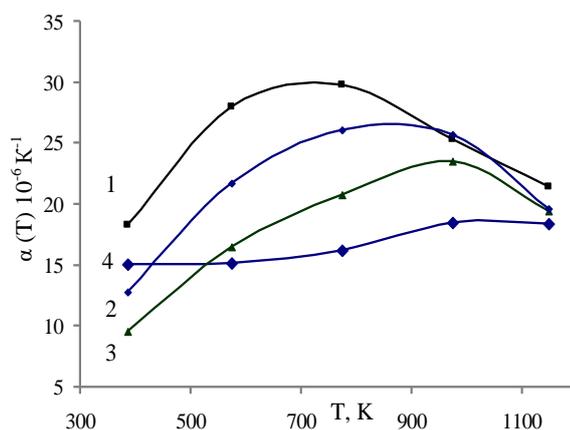
2 - ИХС РАН

3 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

e-mail: popova-ihs@mail.ru

Твёрдые растворы на основе  $\text{LnCoO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{РЗЭ}$ ) представляют интерес в качестве материалов датчиков газосенсорных устройств, катодов ТОТЭ и т.п. Кроме того не ослабевает научный интерес к электрическим и магнитным свойствам соединений  $\text{LnCoO}_3$  и к переходам (спин-кроссовер), происходящим при повышенных температурах [1]. Целью настоящей работы является исследование перовскитоподобных оксидов  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  при повышенных температурах и определение коэффициентов их термического расширения (КТР).

Образцы  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  ( $0.0 < x < 1.0$ ) получали глицин-нитратным методом [2] и далее дополнительно термически обрабатывали при 1273 К в течение 5 часов. Рентгеновскую дифракцию при комнатной и повышенных температурах проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000, оснащённом высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК 1200N.



**Рисунок.** Зависимость КТР от температуры ряда твердых растворов  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ :  
1 –  $\text{NdCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$ ; 2-  $\text{NdCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ ; 3 –  $\text{NdCo}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ ; 4 –  $\text{NdCo}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$

Проведенные термические исследования  $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  показали отсутствие фазовых превращений в диапазоне температур 298 – 1223 К. Все образцы характеризуются нелинейным КТР, и при увеличении содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в образцах системы  $1-x \text{NdCoO}_3 - x \text{NdFeO}_3$  среднее значение КТР уменьшается с  $25,9 \cdot 10^{-6}$  до  $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (рис.). Полученные данные потенциально возможно использовать при проектировании новых материалов для электрохимических устройств.

## Литература

1. Knížek, K., Jiráček, Z., Hejtmánek, J. et al. *Eur. Phys. J. B*, 2005, 47, 213–220
2. Tugova E.A., Karpov O.N. *Rare Met.*, 2021, 40, 1778–1784

## Фазообразование и структурные особенности твердых растворов $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$



Прочухан Д.К., Николаева А.А., Федорова А.В.

*Институт Химии СПбГУ, Санкт-Петербург*

*e-mail: dashaprochukhan@mail.ru*

Оксидные системы со структурой перовскита привлекают повышенное внимание исследователей на протяжении последних десятилетий. Благодаря высокой толерантности структуры перовскита к различного рода замещениям перовскитоподобная керамика характеризуется наличием сложных кооперативных эффектов, обуславливающих уникальные физико-химические свойства этого класса соединений. В работе исследуются твердые растворы изоморфного замещения, имеющие структуру перовскита, состава  $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ .

Для получения образцов  $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$  с  $x = 0,10, 0,15, 0,20, 0,50$  были использованы методы стандартного твердофазного синтеза, глицин-нитратного горения и золь-гель метод с использованием винной кислоты. Полученные образцы исследовались методами рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, методом магнитной восприимчивости.

Методом рентгенофазового анализа установлены оптимальные условия прокаливания шихты – температура и время, которые существенно зависят от выбранной методики синтеза. При этом установлено, что использование золь-гель метода имеет больше преимуществ по сравнению с методом глицин-нитратного горения и стандартным твердофазным методом. Для образцов, полученных золь-гель методом, оптимальными условиями прокаливания шихты являются температура  $1450^\circ\text{C}$  и время прокаливания 30 часов.

Полученные однофазные образцы системы  $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$  исследовались методом Ритвельда с целью уточнения параметров элементарных ячеек. Установлено, что параметры гексагональной элементарной ячейки увеличиваются по мере увеличения содержания атомов марганца в образцах, что связано с различием в атомных радиусах замещающих элементов.

Методом магнитной восприимчивости установлено, что атомы марганца в исследуемых твердых растворах находятся в смешанновалентном состоянии. Показано преобладание антиферромагнитных обменных взаимодействий между парамагнитными атомами в  $\text{La}_{1-0.397x}\text{Gd}_{0.067x}\text{Sr}_{0.33x}\text{Mn}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_3$ .

*Автор благодарит ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Метода анализа состава вещества», «Геомодель», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники» научного парка СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.*

## Определение характеристик наночастиц серебра

Сазонова Я.<sup>1</sup>, Губанова Н.Н.<sup>1,2</sup>, Матвеев В.А.<sup>1</sup>

1 - *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Гатчина, Россия*

2 - *Институт химии силикатов им. И.В. Гребеницкого Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: sazonova\_y@npi.nrcki.ru*

На свойства материалов на основе наночастиц металлов значительное влияние оказывают состав, строение, морфология и распределение частиц по размерам. Поэтому наше исследование было направлено на определение размеров наночастиц и кластеров, и распределение их по размерам в зависимости от способа их синтеза.

Наночастицы были синтезированы методом «мокрой химии» из нитрата серебра ( $\text{AgNO}_3$ ). Были использованы следующие восстановители: гидразингидрат ( $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), муравьиная кислота ( $\text{HCOOH}$ ), аскорбиновая кислота ( $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_6$ ), формальдегид ( $\text{HCHO}$ ). Для нескольких образцов были использованы стабилизаторы: гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ) в двух формах: кристаллический и 30%-ный раствор, и гидроксид аммония ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 37%-ный раствор.

Фазовый состав и размеры кристаллитов определялись из данных рентгеновской дифракции. Получение дифрактограмм производилось с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab, 3кВт,  $\text{CoK}\alpha$ . Размер кристаллитов  $\text{Ag}$  (соотносимого с  $D_{\text{окр}}$ ) оценивался методом Шеррера и варьируется от 12 до 43 нм, в зависимости от условий синтеза.

Изучение морфологии поверхности наночастиц серебра и определение их размеров производилось с помощью метода СЭМ. Распределение наночастиц серебра и их агломератов по размерам оценивали с помощью метода дисперсионного рассеяния света. Размер наночастиц серебра, полученных из результатов обработки данных СЭМ и динамического рассеяния света, варьируется от 86 до 1200 нм, и определяется условиями синтеза наночастиц.

### Литература

1. Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Яровая О. В. Микроскопические методы определения размеров частиц дисперсных материалов: учеб. пособие / М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. с. 54.
2. Голосовский И. В. Дифракция нейтронов и синхротронного излучения на наноструктурированных объектах. (Пособие для студентов и аспирантов) / НИЦ "Курчатовский институт" ПИЯФ. 2019. с. 36.

*Автор благодарит ИХС РАН (Санкт-Петербург) и ИОНХ РАН (Москва) за предоставленную возможность использования приборной базы и консультации специалистов.*

## Особенности структурных превращений полтитаната калия, модифицированного ионами Mn(II) различной концентрации

Саунина С.И.<sup>1</sup>, Ягафаров Ш.Ш.<sup>1</sup>, Васильева А.А.<sup>1</sup>, Жуковский Л.И.<sup>1</sup>,

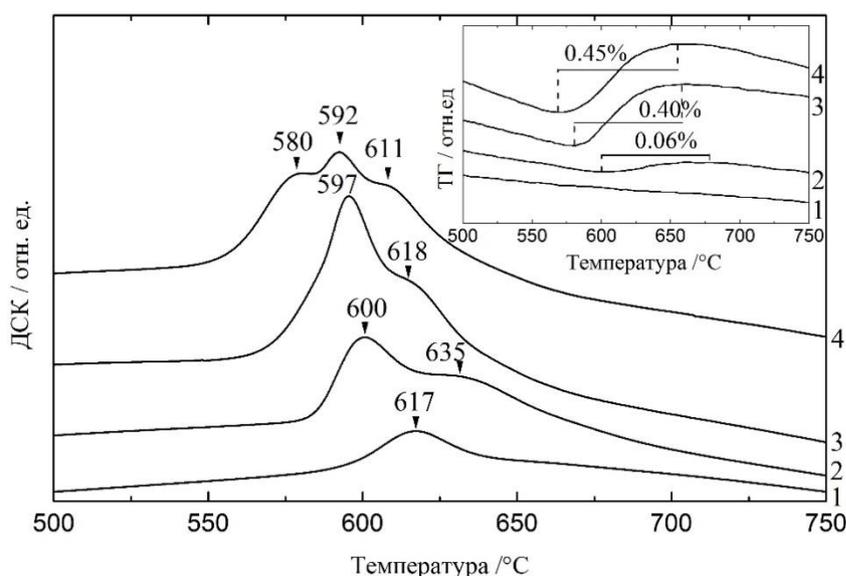
Третьяченко Е.В.<sup>2</sup>, Максимова Л.А.<sup>2</sup>, Макаров А.А.<sup>2</sup>

1 - Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

2 - Саратовский технический университет им. Ю.А.Гагарина, Саратов, Россия

e-mail: sauninasi@mail.ru

Методами рентгенофазового и термического анализа исследовано влияние изменения концентрации модифицирующего раствора  $MnSO_4$  на фазообразование в системе ПТК–Mn в процессе термической обработки.



**Рисунок 1.** Термические превращения в образцах ПТК–Mn, модифицированных в растворах с концентрацией: 1 – 0.001; 2 – 0.005; 3 – 0,01; 4 – 0.015 моль/л

Результаты термического анализа показывают, что увеличение массы связано с присоединением кислорода октаэдрическим слоем допированным катионами марганца, что сопровождается фазообразованием туннельных структур. При концентрации модифицирующего раствора  $> 0.01$  моль/л наступает насыщение октаэдрического слоя катионами марганца. Оставшийся Mn образует фазу оксида марганца, которая при  $T > 700^\circ C$  с оксидом титана формирует фазу  $MnTiO_3$ . Интенсивность экзоэффекта  $T \sim 580^\circ C$  увеличивается с ростом концентрации марганца. Данный экзоэффект можно отнести к увеличению степени кристалличности  $TiO_2$  анатаза, но более вероятно он связан с преобразованием оксида Mn. При концентрации марганца в модифицирующем растворе  $\sim 0.001$  моль/л процесс образования туннельной структуры протекает без присоединения кислорода и связан с образованием фазы  $K_2Ti_6O_{13}$ . Увеличение содержания Mn приводит к снижению температуры фазообразования. Наблюдается смещение экзоэффектов в сторону низких температур, которое может быть связано с концентрацией Mn и или вызвано тепловыделением от предыдущего экзоэффекта.

Изменение концентрации марганца приводит к изменению фазового и количественного состава фаз в процессе термообработки.

# Изучение структуры и теплового расширения $m\text{-Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$

Серебренникова П.С.<sup>1,2</sup>, Григорьева В.Д.<sup>1,2</sup>, Громилов С.А.<sup>1,2</sup>

1 - Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

2 - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: serebrennikova@niic.nsc.ru

Кристаллическая фаза  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  является перспективным материалом для создания криогенных детекторов для регистрации безнейтринного двойного бета-распада благодаря своим люминесцентным свойствам, зависящим от температуры [1]. На сегодняшний день для  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  актуальны две рентгенографические задачи. Первая из них – установление кристаллической структуры по монокристаллу, поскольку в литературе данная фаза в основном исследована по поликристаллу и описывается как триклинная, но с углами  $\alpha$  и  $\beta$  близкими к  $90^\circ$  [2]. Другая задача – установление тензора теплового расширения. Она осложнена низкой симметрией, что приводит к существенному перекрыванию линий уже на средних углах дифракции, в результате чего невозможно качественно отслеживать их смещения в зависимости от температуры при исследовании поликристаллов.

Монокристалл  $\text{Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  с линейными размерами до 5 см был выращен низкоградиентным методом Чохральского. Для проведения рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Bruker D8 Venture, микрофокусная трубка Incoates  $\text{I}\mu\text{S}$  3.0,  $\text{MoK}\alpha$ -излучение, детектор PHOTON III) был использован осколок  $\sim 40$  мкм. Установлено, что фаза относится к моноклинной сингонии с пр. гр.  $C2/c$  ( $a = 7.2229(1)$ ,  $b = 17.8065(4)$ ,  $c = 22.2789(5)$  Å,  $\beta = 90.311(1)^\circ$ ). Температурный ход параметров элементарной ячейки  $m\text{-Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  с (рис. 1) изучен на этом же монокристалле по оригинальной методике [3], тензор теплового расширения рассчитан с использованием программы TEV [4].

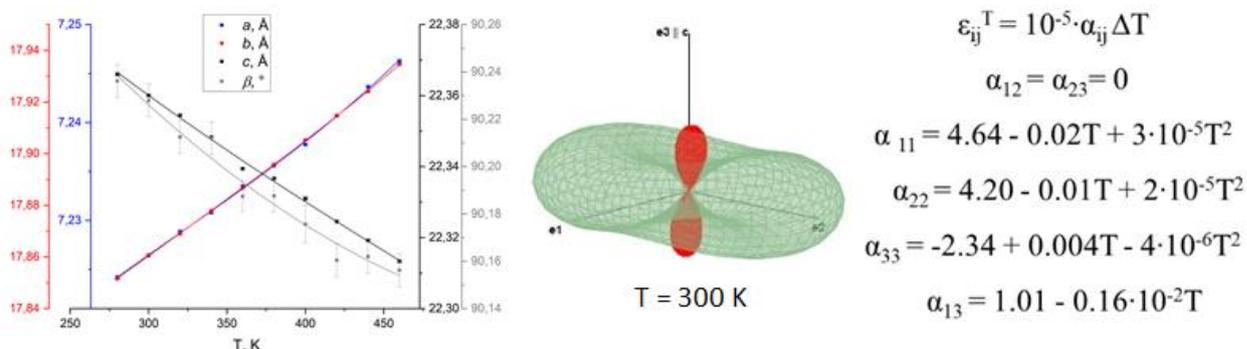


Рисунок 1. Температурный ход параметров элементарной ячейки  $m\text{-Na}_6\text{Mo}_{11}\text{O}_{36}$  (слева) и тензор теплового расширения (справа).

## Литература

1. Lee M.H. *J. Instrum.*, 2020, 15, C08010.
2. Pandey I.R., Karki S., Kim H.J., Lee M.H., Kim Y.D. *J. Cryst. Growth*, 2019, 512, 1.
3. Panchenko A.V., Serebrennikova P.S., Komarov V.Yu., Gromilov S.A. *J. Struct. Chem.*, 2023, 64(8), 1399.
4. Langreiter T., Kahlenberg V. *Crystals*, 2015, 5(1), 143.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-20017, <https://rscf.ru/project/24-22-20017/> и программы Приоритет-2030

## Замещение свинца на двухвалентные элементы в структуре флюоритоподобного молибдата $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$

Сидоренко А.О.<sup>1</sup>, Чебышев К.А.<sup>2</sup>

1 - Донецкий государственный университет, Донецк, ДНР

2 - Кавказский федеральный университет», Ставрополь, Россия

e-mail: zhigailalisa@mail.ru

Молибдаты редкоземельных элементов давно привлекают внимание исследователей как перспективные функциональные материалы различного назначения. Они представляют интерес как потенциальные материалы для использования в твердооксидных топливных элементах [1-2]. Из молибдатов состава  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$  преимущественно исследуют молибдаты празеодима и неодима, так как они устойчивы в окислительных условиях, в том числе при нагревании на воздухе. Целью работы является исследование изоморфного замещения празеодима щелочноземельными элементами в структуре молибдата  $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ .

Изоморфное гетеровалентное замещение празеодима на двухвалентные элементы протекает в различной степени в зависимости от природы входящего в структуру элемента. В исследуемых системах наблюдается линейная корреляция пределов замещения с размерным фактором в виде квадрата относительной разницы ионных радиусов  $\text{Me}^{2+}$  и празеодима. Значения величин пределов замещения в системах  $\text{Pr}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , ионных радиусов и электроотрицательностей, а также производных от них величин, приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Значения пределов замещения в системах  $\text{Pr}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$ , ионных радиусов, электроотрицательностей для празеодима и замещающих его элементов.

Элемент	Pr	Ca	Sr	Ba
x	-	0,33	0,3	0,07
$r_i$ , Å	1,126	1,12	1,26	1,42
$r_i - r_i(\text{Pr}^{3+})$	-	0,06	-0,134	-0,294
$(\Delta r_i / r_i(\text{Pr}^{3+}))^2$	-	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
$\chi$	1,376	1,160	1,139	1,126
$\varepsilon(\text{Me} - \text{O})$	0,761	0,815	0,820	0,823
$\Delta\varepsilon$	-	-0,054	-0,059	-0,063
$\Delta\varepsilon^2$	-	0,00297	0,00354	0,00391

Обобщение полученных результатов позволяет сделать вывод о наибольшем влиянии разницы электроотрицательностей празеодима и замещающего его двухвалентного элемента. Влияние размера входящего в структуру иона имеет второстепенное значение.

### Литература

1. Biswas M. *J Powder Metall Min.*, 2013, 2:117.
2. Nesaraj A.S. *Journal of Scientific and Industrial Research.*, 2010, 69, 169–176.

*Работа выполнена по теме государственного задания (№ госрегистрации 124012400342-7).*

# Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение оксоборатов семейства $Ln_2CaO(BO_3)_2$ ( $Ln = La, Pr$ )

Сизов Г.С.<sup>1,2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>, Филатов С.К.<sup>1</sup>

1 - СПбГУ, ИНОЗ, Санкт-Петербург, Россия

2 - ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: sizov-george@mail.ru

Семейство боратов кальция и редких земель в последнее время исследовалось с целью получения перспективных люминесцентных, пьезоэлектрических и нелинейно-оптических материалов. Так бораты  $CaLn_4O(BO_3)_2$  отличаются высокой пьезоэлектрической чувствительностью, а соединения  $Ca_3Ln_2(BO_3)_4$ ,  $Ca_3Ln_3(BO_3)_5$ ,  $La_2CaV_{10}O_{19}$  являются хорошими матрицами для люминофоров широкого диапазона спектра излучения [1]. В работе [2] при исследовании системы  $CaO-Ln_2O_3-V_2O_5$  ( $Ln = Gd, Tb, Lu$ ) впервые был синтезирован оксоборат  $Eu_2CaO(BO_3)_2$ , который остается малоизученным по сей день.

Нами получены оксобораты  $La_2CaO(BO_3)_2$ ,  $Pr_2CaO(BO_3)_2$ , изоструктурные  $Eu_2CaO(BO_3)_2$ . Для обоих соединений на монокристаллах расшифрованы кристаллические структуры и исследовано термическое расширение. Образование  $La_2CaO(BO_3)_2$  происходит через промежуточную фазу  $Ca_3La_3(BO_3)_5$ .

Порошковые дифракционные исследования выполнены на дифрактометре Rigaku Miniflex II:  $CuK\alpha$ , 30 кВ/15мА,  $\theta/2\theta$ , PSD детектор D/teX Ultra. Монокристаллы исследовали на Rigaku XtaLAB Synergy-S:  $MoK\alpha$ , 50 кВ/1 мА, НРС детектор HyPix-6000HE. Термическое поведение боратов изучено в интервале 30-1200°C на воздухе методом порошковой терморентгенографии (дифрактометр Rigaku Ultima IV:  $CuK\alpha$ , 40 кВ/30 мА,  $\theta/\theta$ , PSD детектор D/teX Ultra), образец осаждался из гексановой суспензии на платиновую подложку. Для обработки результатов использовались программные комплексы PDXL2 с базой PDF-2-2020, Topas 5, CrysAlis Pro, Olex2, RietToTensor.

Оксобораты  $Ln_2CaO(BO_3)_2$  ( $Ln = La, Pr$ ) кристаллизуются в тригональной пространственной группе  $R-3c$ ,  $Z = 18$ , La:  $a = b = 8.9447(4)$ ,  $c = 39.0104(12)$  Å,  $V = 2702.99(24)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 18$ ; Pr:  $a = b = 8.8677(3)$ ,  $c = 38.3599(11)$  Å,  $V = 2612.36(18)$  Å<sup>3</sup>. Структура представлена sdвоенными слоями из 9-вершинных полиэдров  $(Ln,Ca)O_9$  и двух треугольников  $BO_3$ , а также кольцами из 8-вершинных полиэдров  $LnO_8$  и трех несвязанных кислородов. Слои и кольца чередуются вдоль направления [001] и распространяются в плоскости  $ab$ . По данным терморентгенографии образцы стабильны в исследуемом диапазоне. Структура испытывает максимальное расширение в направлении [001] перпендикулярно направлению слоёв.

## Литература

1. Mutailipu M., Roppelmeier K.R., Pan S. *Chem. Rev.* 2021, 121(3), 1130-1202.
2. Илюхин А.Б., Джурицкий Б.Ф. *Ж. неорг. хим.* 1993, 38(6), 917-921.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 22-13-00317. Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.



## Новая моноклинная модификация слоистого теллурида $\text{NbFeTe}_2$ : синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства

Степанова А.В.<sup>1</sup>, Миронов А.В.<sup>1</sup>, Азаревич А.Н.<sup>2</sup>, Богач А.В.<sup>2</sup>,  
Пресняков И.А.<sup>1,3</sup>, Соболев А.В.<sup>1,3</sup>, Панкратов Д.А.<sup>1</sup>, Заяханов В.А.<sup>4</sup>,  
Старчиков С.С.<sup>4</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>

1 - Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Москва, Россия

3 - Университет МГУ-ППИ в Шеньчжэне, Шеньчжэнь, Китай

4 - Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия  
e-mail: ann.stepanova.2001@outlook.com

Двумерные (2D) магнитные материалы могут использоваться для создания устройств спинтроники нового поколения. В таких устройствах носителем информации помимо заряда электрона является также его спин. Очень показательным примером является магниторезистивная оперативная память, которая в сравнении с классическими полупроводниковыми аналогами энергонезависима, обладает большей скоростью обработки информации и интегральной плотностью, потребляя при этом меньше электроэнергии. Среди всех 2D магнетиков слоистые теллуриды демонстрируют наиболее интересные с точки зрения практического применения свойства, которыми можно легко управлять при помощи различных внешних воздействий. Одним из представителей этого класса соединений является  $\text{NbFeTe}_2$ , впервые описанный более 30 лет назад [1] и, согласно литературным данным, проявляющий свойства парамагнетика и переходящий в состояние спинового стекла при низких температурах [2]. Несколько лет назад появились новые экспериментальные данные, указывающие на наличие у  $\text{NbFeTe}_2$  необычного эффекта отрицательного магнетосопротивления [3,4]. В докладе будет показано, что оптимизация условий синтеза позволяет получить монокристаллы и поликристаллические образцы новой моноклинной модификации  $\text{NbFeTe}_2$ , кристаллическая структура которой была установлена с помощью монокристаллической рентгеновской дифракции [5]. Элементный состав полученных образцов был охарактеризован методом локального рентгеноспектрального анализа. Измерения магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности показали, что в отличие от описанной в литературе ромбической модификации, полученная новая моноклинная модификация демонстрирует ферромагнетизм с  $T_C = 87$  К. Для более детального изучения локального окружения и особенностей магнитного упорядочения атомов железа также было проведено исследование образцов методом Мёссбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ .

### Литература

1. Li J., Badding M.E., DiSalvo F.J. *Inorganic Chemistry*, 1992, 31, 1050-1054.
2. Zhang J.H., Chen F., Li J., O'Connor C.J. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81, 5283-5285.
3. Bai W., Hu Z., Wang S. *Advanced Materials*, 2019, 31, 1900246.
4. Qi B.-t., Guo J.-J., Miao Y.-q. *Frontiers in Physics*, 2022, 10, 851838.
5. Stepanova A.V., Mironov A.V., Bogach A.V., Azarevich A.N., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Pankratov D.A., Zayakhanov V.A., Starchikov S.S., Verchenko V.Yu., Shevelkov A.V. *Chemical Communications*, 2024, 60, 5518-5521.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

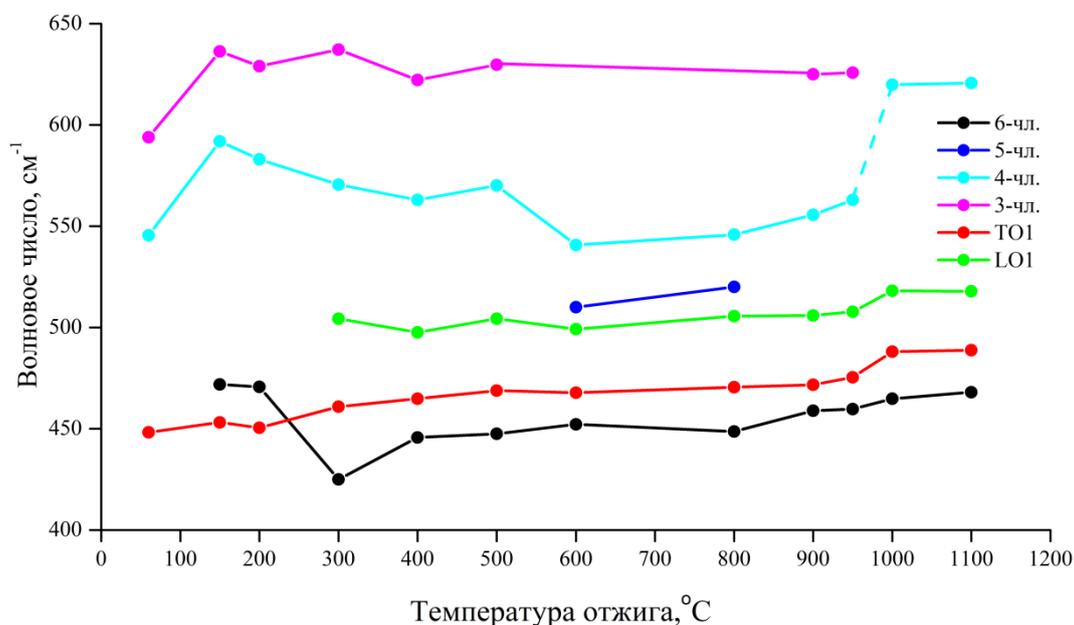
# Исследование структурной модификации оболочки полых субмикронных частиц кремнезема методом ИК-спектроскопии с деконволюцией спектра в диапазоне 400 – 650 см<sup>-1</sup>

Фурсова Т.Н., Сухинина Н.С., Масалов В.М., Зверькова И.И., Емельченко Г.А.

ИФТТ РАН, Черноголовка, Россия

e-mail: suhinina@issp.ac.ru

Полые частицы сферической формы из диоксида кремния благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств находят широкое разнообразное применение в биомедицине, микроэлектронике, в составе теплоизолирующих материалов нового типа, в системах хранения водорода в молекулярной форме, в качестве новых видов пигментов. В представленной работе исследован интервал частот в ИК спектре 400–650 см<sup>-1</sup> частиц типа ядро-оболочка ПММА–SiO<sub>2</sub> и полых частиц SiO<sub>2</sub>, прошедших термообработку, после деконволюции полос поглощения в указанном интервале частот. В этом диапазоне частот предполагается наличие колебательных мод кластеров кремнезема кольцевого типа, в основном четырехчленных и шестичленных силоксановых колец, которые образуются в SiO<sub>2</sub>-золье на ранней стадии гидролиза и конденсации алкоксидов кремния.



**Рисунок 1.** Зависимости частот контуров от температуры отжига образцов (°C).

В результате исследований установлено образование 3-, 4-, 5-, 6-членных силоксановых колец и оптической моды TO<sub>1</sub>-LO<sub>1</sub> (roking) в аморфной фазе кремнийорганической оболочки. При термообработке 1000 °C кремнезём оболочки кристаллизуется в α-кristобалит. Показано, что 3-чл. кольца отсутствуют в структуре α-кristобалита, а 4-чл. кольца преобразуются в четырехзвенную спираль в процессе кристаллизации α-кristобалита. 6-членные кольца присутствуют как в аморфной, так и в кристаллической структуре SiO<sub>2</sub>.

*Работа выполнена в рамках тем государственного задания ИФТТ РАН с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН.*

# Переход металл-изолятор в двойных манганитах редкоземельных элементов

Титова С.Г.<sup>1</sup>, Стерхов Е.В.<sup>1</sup>, Сидоров В.А.<sup>2</sup>

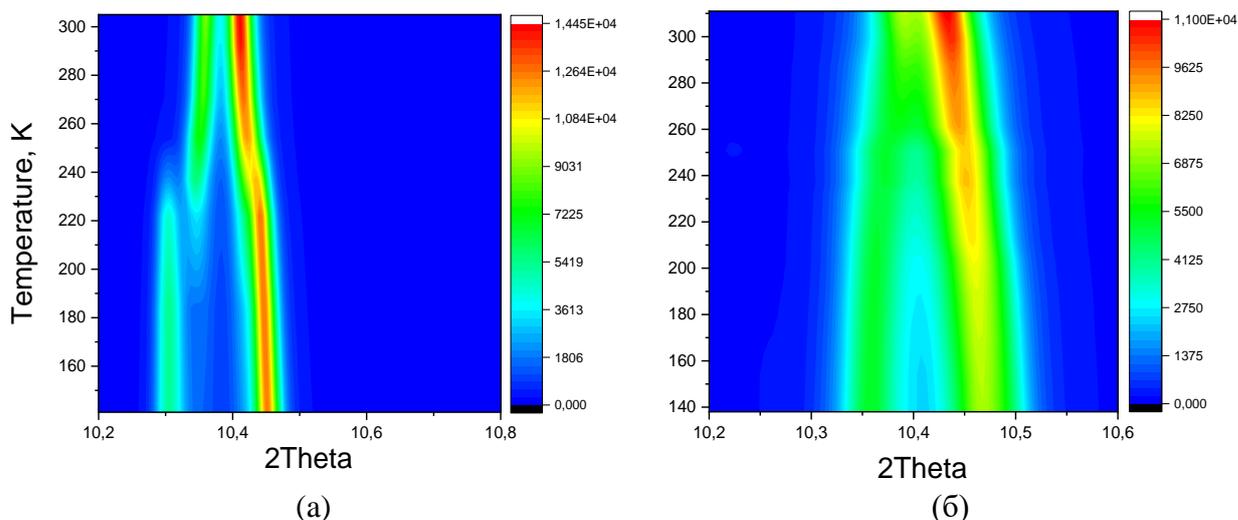
1 - ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИФВД РАН им. Верещагина, Москва, Россия

e-mail: sgitova@mail.ru

Переход металл-изолятор (МИ-переход) в манганитах редкоземельных элементов связан с формированием функциональных свойств, в том числе таких практически важных как колоссальное магнитосопротивление и магнитокалорический эффект. Понимание природы МИ-перехода затруднено сильным взаимным влиянием орбитального, зарядового состояния ионов марганца, искажений структуры, флуктуациями магнитного момента марганца и редкоземельного иона при электронной локализации. На примере двойных манганитов  $R\text{BaMn}_2\text{O}_6$ ,  $R = \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}$  и их твердых растворов [1] рассмотрено влияние на МИ-переход состава твердого раствора (повышение дефектности) и внешнего давления [2] (факторы объемного сжатия решетки и повышения дефектности). Исследованы кристаллическая структура и свойства (проводимость, *ас*-восприимчивость, теплоемкость).

Показано, что увеличение внешнего давления приводит к падению температуры МИ-перехода, уширению двухфазной области структурного перехода, сопровождающего МИ-переход и появлению значительного сжатия  $\text{MnO}_6$ -октаэдров вдоль *c*-оси в проводящей фазе. Последнее приводит к тому, что структурный переход при МИ-переходе приобретает черты фазового превращения II-рода (Рис. 1).



**Рисунок 1.** Дифракционные линии (110) и (012) для  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  при давлении 2.4 ГПа (а) и 4.4 ГПа. По результатам эксперимента № 20230025 на синхротроне Elettra.

Выполнен анализ неприводимых представлений искажений структуры, показано отсутствие ян-теллеровских вкладов в искажения структуры при МИ-переходе для двойных манганитов.

## Литература

1. Sterkhov E. V., Uporov S. A., Vedmid L. B., Fedorova O. M., Mostovshchikova E. V. *Mat. Today Comm.*, 2023, 34, 10500.
2. Sidorov V.A., Sterkhov E.V., Vedmid L.B., Kichanov S.E., Mikhalev K.N., Germov A. Yu., Titova S.G. *Physica B: Cond. Matt.*, 2023, 651, 414577.

## Особенности структуры монокристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$ разного генезиса

Титов Р.А.<sup>1</sup>, Кадетова А.В.<sup>1,2</sup>, Токко О.В.<sup>2</sup>, Смирнов М.В.<sup>1</sup>, Палатников М.Н.<sup>1</sup>, Сидоров Н.В.<sup>1</sup>, Мануковская Д.В.<sup>1</sup>

1 - ИХТРЭМС КНЦ РАН, Россия, 184209, г. Апатиты, Академгородок ул., 26а

2 - ПетрГУ, Россия, 185910, г. Петрозаводск, Ленина пр., 33

e-mail: r.titov@ksc.ru

Сегнетоэлектрический нелинейно-оптический кристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) находит широкое применение в различных устройствах электронной техники. Кристалл  $\text{LiNbO}_3$  имеет структуру псевдоильменита, в которой кислородные октаэдры соединены рёбрами и гранями [1]. В идеальном случае чередующиеся вдоль полярной оси  $1/3$  кислородных октаэдров и тетраэдрических пустот остаются вакантными, а  $2/3$  октаэдров заняты катионами лития и ниобия. В реальных кристаллах  $\text{LiNbO}_3$ , из-за особенностей фазовой диаграммы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ , присутствуют точечные дефекты – катионы ниобия, локализованные в литиевых ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) октаэдрах структуры кристалла. Дефекты  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  нарушают идеальное чередование структурных единиц катионной подрешётки в кристаллах  $\text{LiNbO}_3$  и являются одной из причин проявления эффекта фоторефракции. С целью снижения концентрации таких дефектов в шихту ниобата лития конгруэнтного состава ( $R=[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0.946$ ) целенаправленно вводят нефоторефрактивные катионы металлов (Me - Zn, Mg и др). Однако подобное легирование, на фоне снижения концентрации дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , может приводить к образованию в кристаллах иных дефектов ( $\text{Nb}_{\text{V}}$ ,  $\text{Me}_{\text{Li}}$ ,  $\text{Me}_{\text{V}}$ ).

Альтернативный технологический подход [2] заключается во введении в кристалл неметаллического элемента бора ( $\text{B}^{3+}$ ): боросодержащие кристаллы ( $\text{LiNbO}_3:\text{B}$ ) обладают пониженной концентрацией дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и низким эффектом фоторефракции, сравнимым с таковым для кристалла конгруэнтного состава. При этом  $\text{B}^{3+}$  входит в структуру кристалла на уровне следовых количеств ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  мол.% [2]) и локализуется в определённых гранях вакантных тетраэдрических пустот [3].

Таким образом, перспективны и актуальны исследования, направленные на комплексное изучение кристаллов двойного легирования, где один элемент является «классической» легирующей примесью, понижающей эффект фоторефракции и содержание дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$ , а в качестве второго легирующего элемента выступает неметалл, оказывающий влияние на систему «кристалл-расплав», концентрацию дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и оптические свойства таких кристаллов. В настоящей работе будут проанализированы, с применением полнопрофильного рентгеноструктурного анализа, особенности структуры кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}$  разного генезиса, а также, с применением модельных расчётов, особенности локализации  $\text{B}^{3+}$  в гранях вакантных тетраэдрических пустот кристаллов двойного легирования с учётом обнаруженных точечных дефектов.

### Литература

1. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейнооптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
2. Сидоров Н.В., Палатников М.Н., Теплякова Н.А., Бирюкова И.В., Титов Р.А., Макарова О.В., Маслобоева С.М. Монокристаллы ниобата и танталата лития разного состава и генезиса. М.: РАН, 2022. 288 с.
3. Titov R., Kadetova A., Tokko O., Sidorov N., Palatnikov M., Teplyakova N., Masloboeva S., Biryukova I., Efremov I., Manukovskaya D. *Crystals*, 2023, 13(8), 1245.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-20004, <https://rscf.ru/project/24-13-20004/>.

## Тонкие пленки Hf-Ti-O, полученные методом атомно-слоевого осаждения из тетракисдиэтиламида гафния, тетрахлорида титана и воды

Хижняк Е.А., Шаяпов В.Р., Лебедев М.С.

ИНХ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3  
e-mail: khizhnyak@niic.nsc.ru

Тонкие пленки оксидных систем подгруппы титана актуальны в связи с их применением в микроэлектронике в качестве диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью. Кроме того, не исключается существование полярных сегнетоэлектрических фаз в системе Hf-Ti-O, хотя экспериментально эти фазы получены в ультратонких пленках HfO<sub>2</sub>, в пленках HfO<sub>2</sub>, легированных кремнием, и в пленках состава Hf<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> [1]. Сегнетоэлектрические фазы необходимы для построения систем памяти нового типа – FeRAM. Перспективы применения пленок Hf-Ti-O в микроэлектронике и элементах памяти обуславливают необходимость исследования их состава, структуры и свойств в широком диапазоне концентраций металлов. Ранее были исследованы пленки Hf-Ti-O, полученные из тетракисэтилметиламида гафния, тетрахлорида титана и воды при 300 °С [2]. Целями данной работы были синтез и физико-химические исследования пленок Hf-Ti-O, полученных методом атомно-слоевого осаждения из тетракисдиэтиламида гафния (TDEAH), тетрахлорида титана и воды при температуре в реакционной камере 250 °С. Концентрация гафния и титана в пленках задавалась соотношением циклов подачи соответствующих прекурсоров в реакционную камеру. Температура источников: T(TiCl<sub>4</sub>)=25°C, T(TDEAH)=90°C, T(H<sub>2</sub>O)=20°C. Фазовый состав свежесоздаваемых, а также отожженных при температурах 400 и 700 °С пленок Hf-Ti-O исследован методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Свежеприготовленные пленки аморфны, за исключением пленок TiO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub> и пленки, осажденной при соотношении циклов TDEAH:TiCl<sub>4</sub>=1:9. После отжига пленки кристаллизуются, причем, чем выше температура отжига, тем ниже концентрация титана в пленках, в которых происходит образование фазы анатаза. Пленка, полученная при соотношении циклов 1:1, после отжига при 700 °С проявляет рефлексы орторомбического титаната гафния с ярко выраженной текстурой кристаллитов, эта пленка содержит также фазу анатаза. При значительном избытке гафния кристаллизация происходит с образованием моноклинного HfO<sub>2</sub>. Пленки, осажденные с большей концентрацией титана, имеют более высокий показатель преломления: он монотонно растёт от 2,05 до 2,45 по мере перехода от HfO<sub>2</sub> к TiO<sub>2</sub>. Отжиги также приводят к небольшому его увеличению, среднее увеличение составляет 0.05 после отжига при 700 °С. В данной работе показана эволюция фазового состава при изменении концентрации металлов в пленках Hf-Ti-O, определены границы концентраций, при которых формируются аморфные пленки. В ряде применений (в частности, в оптике и микроэлектронике) аморфное состояние пленок более предпочтительно по сравнению с кристаллическим.

### Литература

1. Kim B.S., Hyun S.D., Moon T. et al. *Nanoscale Res. Lett.*, 2020, 15(72).
2. Atuchin V.V., Lebedev M.S., Korolkov I.V. et al. *J. of Mater. Sci.: Mater. Electron*, 2019, 30, 812.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 121031700314-5.

## Синтез, структура и магнитные свойства $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Храпова Е.К.<sup>1</sup>, Бельская Н.А.<sup>1</sup>, Иванова А.А.<sup>1</sup>, Красилин А.А.<sup>1</sup>, Еремин Е.В.<sup>2</sup>

1 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе

2 - ИФ СО РАН

e-mail: e.k.khrapova@mail.ioffe.ru

Гидрогерманаты со стехиометрической формулой  $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , хоть и являются аналогами 1:1 слоистых гидросиликатов, до сих пор остаются мало изученным классом соединений. Изучение особенностей формирования, структуры и свойств расширит области применения гидрогерманатов, которые на данный момент включают адсорбцию, катализ [1,2] и энергетику [3,4].

В данной работе изучалось влияние параметров гидротермальной обработки на формирование гидрогерманата кобальта, проводилось уточнение его структуры, а также исследовались магнитные свойства.

Гидротермальная обработка проводилась в диапазоне температур 100-200°C в течение 72 ч в трех гидротермальных средах – воде и водных растворах 0.1 М NaOH и 0.1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Характеризация образцов проводилась методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Все образцы имели пластинчатую морфологию. Для уточнения структуры, изучения магнитных свойств и проведения процесса восстановления был выбран однофазный хорошо окристаллизованный образец  $\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , полученный при 200°C с использованием воды в качестве гидротермальной среды.

Уточнение структуры методом Ритвельда позволило определить, что данная структура является триклинной с пространственной группой 1:P1. Элементарная ячейка содержит три слоя, средний слой сдвинут относительно двух других на  $-b/3$ .

Магнитные свойства были исследованы в широком температурном интервале  $T = 4.2\text{-}300$  К и в диапазоне полей до 90 кЭ. В высоких магнитных полях образец ведет себя как ферромагнетик, температурные зависимости намагниченности в низкотемпературной области резко возрастают. Однако, при приложении малого внешнего поля температурные зависимости намагниченности указывают на наличие слабых антиферромагнитных корреляций ближнего порядка. Температура магнитного перехода составляла  $T = 5.2$  К, что согласуется с литературными данными. На полевых зависимостях намагниченности, измеренных при минимально возможной температуре (4.2 К), наблюдаются довольно узкие петли гистерезиса с коэрцитивной силой около 100 Э, что свидетельствует о наличии доменной структуры.

### Литература

1. Zhang N., et. al. *Small.*, 2018, 14(48), 1803015.
2. Luo D., et. al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14(47), 52857.
3. Wen N., et. al. *J. Electroanal. Chem.*, 2021, 887, 115171.
4. Li H.S., et. al. *Nanoscale*, 2018, 10(23), 10963

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-22-00245, <https://rscf.ru/project/23-22-00245/>.

## Вклад в изучение трехкомпонентной системы Ce-Pd-Ga

Хэ Ю., Федораев И.И., Грибанов А.В.

МГУ имени М.В.Ломоносова  
e-mail: hy504189965@gmail.com

В настоящее время ведутся поиски, синтез и изучение интерметаллических соединений (ИМС) редкоземельных элементов (РЗЭ), демонстрирующих поведение сильно коррелированных электронных систем. Корреляции взаимодействия электронов в зоне проводимости происходят под влиянием магнитных моментов атомов РЗЭ, имеющих неспаренные сильно локализованные  $f$ -электроны. Чаще других такими свойствами обладают соединения церия [1]. Особый интерес представляют тройные системы  $f$ -элементов с палладием и металлами 13-14 групп ввиду наличия в них тройных ИМС в области с высоким ( $> 70$  ат. %) содержанием палладия, что отличает эти системы от аналогичных, где вместо палладия присутствуют другие металлы платиновой группы [1, 2].

В ходе данной работы были синтезированы три сплава тройной системы Ce-Pd-Ga следующих составов (ат. %):  $Ce_{16}Pd_{80}Ga_4$ ,  $Ce_{16}Pd_{82}Ga_2$  и  $Ce_9Pd_{80}Ga_{11}$ . Образцы готовили из чистых химических элементов в электродуговой печи в атмосфере аргона, затем отжигали при  $800^\circ C$  (в течение 480 часов) и  $1000^\circ C$  (в течение 168 часов) в вакуумированных кварцевых ампулах в печах электросопротивления, после чего ампулы закачивали в воде. Чтобы избежать появления жидкой фазы, температуру отжига выбирали, исходя из строения двойных диаграмм состояния. Образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального анализа, рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии. Обнаружено новое тройное ИМС состава  $Ce_{16}Pd_{80}Ga_4$ , которое имеет гексагональную кристаллическую структуру и существует в температурном диапазоне  $\sim 950$ - $1038^\circ C$ . Ниже  $\sim 950^\circ C$  происходит фазовый переход, при этом предположительно образуется твердый раствор на основе двойной фазы  $CePd_5$  (структурный тип  $CaCu_5$ ), имеющей узкий интервал термической стабильности [3]. На Рис. 1 представлен вариант решения структуры фазы  $Ce_{16}Pd_{80}Ga_4$  в пространственной группе  $P6_3/mmc$ , №194. Фаза состава  $Ce_8Pd_{80}Ga_{12}$  (ат. %) относится к структурному типу  $CuPt_7$  (пространственная группа  $Fm-3m$ , №225), имеет параметр кристаллической ячейки:  $a = 0,8005(1)$  нм и, вероятно, принадлежит к области гомогенности твердого раствора на основе двойной фазы  $CePd_7$ .



Рисунок 1. Кристаллическая структура тройного соединения  $Ce_{16}Pd_{80}Ga_4$ .

### Литература

1. Липатов А.В. Тройные интерметаллиды в системах Ce-{Rh, Pd, Ir}-Si: фазовые равновесия, кристаллические структуры и физические свойства : дис. – *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (МГУ)*, 2011.
2. Griбанov A.V. et al. Novel ternary germanide with high palladium content  $CePd_{12}Ge_2$ . *Intermetallics*, 2022, T. 149, C. 107652.
3. Bretschneider T., Schaller H.J. The Constitution of Pd-Ce Alloys. *Zeitschrift fur Metallkunde* 81, 1990, C. 84-90.

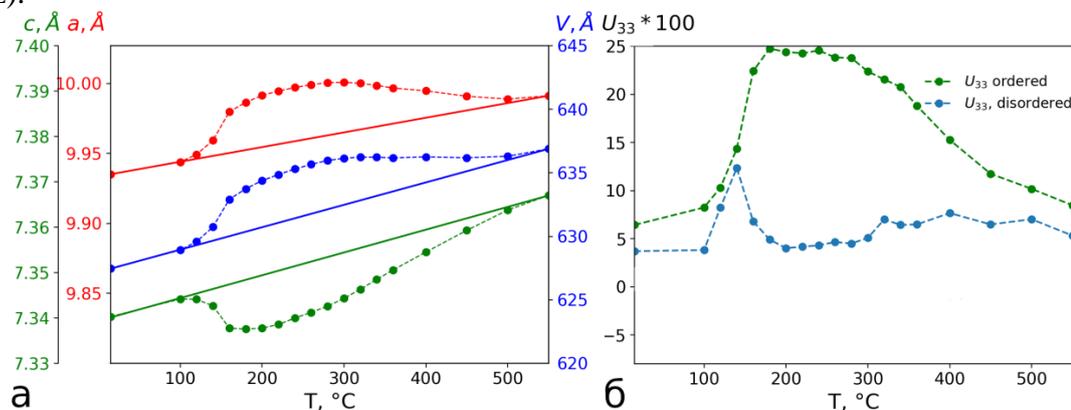
Работа была выполнена в рамках государственной темы «Фундаментальные основы создания металлических и композиционных материалов» (ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).

# Расчет упорядоченной и разупорядоченной моделей $\text{RbLa}_9\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ по данным высокотемпературной нейтронной дифракции

Чуфаров А.Ю.<sup>1</sup>, Тютюнник А.П.<sup>1</sup>, Таракина Н.В.<sup>2</sup>, Доминик Ф.<sup>3</sup>,  
Мелкозерова М.А.<sup>1</sup>, Еняшин А.Н.<sup>1</sup>, Липина О.А.<sup>1</sup>, Бакланова Я.В.<sup>1</sup>,  
Киряков А.Н.<sup>4</sup>, Сурач Л.Л.<sup>1</sup>, Зубков В.Г.<sup>1</sup>

1 - Институт химии твердого тела УрО РАН, Первомайская 91, Екатеринбург, Россия  
2 - Институт коллоидов и интерфейсов Макса Планка, Мюнхен 1, 14476 Постдам, Германия  
3 - Лаборатория Резерфорда-Эпплтона, Научно-инновационный кампус Харвелла, Чилтон, Оксфордшир OX11 0QX, Великобритания  
4 - Уральский федеральный университет, Мира 19, Екатеринбург, Россия  
e-mail: cirulchufa@gmail.com

В ходе высокотемпературных исследований германиевых апатитов  $\text{ALa}_9\text{Ge}_6\text{O}_{26}$  ( $A = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) [1] было обнаружено, что график зависимости параметров решетки от температуры имеет отклонения от линейности (рис. 1а), при этом наибольшее отклонение наблюдалось для  $\text{RbLa}_9\text{Ge}_6\text{O}_{26}$ . Полнопрофильный анализ не выявил существенных изменений в структуре во время нагрева, кроме возрастания анизотропии температурных колебаний атома O(4). Для атома O(3) высокая анизотропия наблюдалась для всех температур. С целью корректного описания тепловых колебаний атомов были проведены расчеты, предполагающие положение атома O(4) в позиции 4e с заселённостью 1/2 в соответствии с [2] и наличие дополнительной позиции для атома O(3) [3]. В результате этих изменений в модели уменьшились R-факторы и степень анизотропии O(4) (рис. 1б) для расчетов при температурах 160-450 °С. Высказано предположение, что в процессе нагрева происходит фазовый переход с изменением позиции атома O(4) с  $(0, 0, 1/4)$  на  $(0, 0, z)$ .



**Рисунок 1.** Зависимость от температуры параметров решётки  $\text{RbLa}_9\text{Ge}_6\text{O}_{26}$  (а) и тепловых колебаний кислорода O(4) вдоль оси  $c$  в упорядоченной и разупорядоченной модели (б).

## Литература

1. Ya.V. Baklanova, O.A. Lipina, A.N. Enyashin, I.V. Baklanova, A.P. Tyutyunnik, L.L. Surat, A.Yu. Chufarov, V.G. Zubkov, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727, 390-397
2. S. Guillot, S. Beaudet-Savignat, S. Lambert, R.-N. Vannier, P. Roussel и F. Porcher, *T*, 182, № 12, pp. 3358-3364, 2009
3. L. León-Reina, J. M. Porrás-Vázquez, E. R. Losilla, D. V. Sheptyakov, A. Llobet и M. A. G. Aranda, *Dalton Trans.*, pp. 2058-2064, 2007

# Термическое поведение и фазовые переходы Cs-сульфатов: $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ и $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$

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

1 - НИЦ Курчатовский институт – ИХС, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

2 - СПбГУ, Институт наук о Земле, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская  
наб., 7-9

e-mail: shablinskii.andrey@mail.com

Гомогенные поликристаллические образцы сульфатов  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$  были изучены методом терморентгенографии в интервале температур от 30 до 900 °С.

$\beta$ -модификация  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  кристаллизуется в ромбической сингонии, пр. гр. *Pmcn* ( $Z = 4$ ,  $a = 6.258(1)$ ,  $b = 10.944(1)$ ,  $c = 8.239(1)$  Å) [1]. Сульфат  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  демонстрирует достаточно сложное термическое поведение. Начиная с температур 600 °С, происходит структурный фазовый переход в модификацию, изоструктурную  $\alpha$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  (гексагональная сингония, пр. гр. *P63/mmc*), при этом полный переход завершается при 750 °С. Данный переход характеризуется сокращением объема элементарной ячейки примерно в два раза. Кристаллическая структура  $\alpha$ - $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  была уточнена при 750 °С методом Ритвельда по модели  $\alpha$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  (гексагональная сингония, пр. гр. *P63/mmc*,  $a = b = 5.89$ ,  $c = 8.118$  Å,  $V = 243.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ) (ICSD № 31534).

Кристаллическая структура сульфата  $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$  была впервые уточнена в [2]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии  $a = 9.9153(8)$ ,  $b = 9.3760(6)$ ,  $c = 9.8044(9)$  Å,  $\beta = 118.365(3)^\circ$ ,  $V = 802.04(11)$  Å<sup>3</sup>, и  $Z = 2$ .

В докладе приводятся данные по термическому поведению данных соединений и их трактовка.

## Литература

1. Nord A.G. The crystal structure of cesium sulfate  $\beta$ - $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ . Acta Chemica Scandinavica, 1976, 30a, 198 – 202
2. Fang P., Wenyue T., Yaoguo S., Jinqian H., Yongming L., Junrong J. Crystal Structure and Theoretical Analysis of  $\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4$ . Crystals, 2022, 12, no. 126.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-77-10066.

# Новый красноизлучающий фотолюминофор $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ : кристаллическое строение и фотолюминесценция

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

1 - НИЦ Курчатовский институт – ИХС, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

2 - СПбГУ, Институт химии, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7-9

3 - СПбГУ, Институт наук о Земле, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская  
наб., 7-9

e-mail: shablinskii.andrey@mail.com

В системе  $\text{SrO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  существует три тройных химических соединения:  $\text{SrBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [1],  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  [2–3] и  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4$  [4].  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  кристаллизуется в пространственной группе  $P-1$ . Его кристаллическая структура состоит из изолированных групп  $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$  и цепочек полиэдров  $\text{BiO}_5$  и  $\text{BiO}_7$ . Изоструктурный борат  $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  был синтезирован в [5], а позднее в работе [6] были уточнены кристаллические структуры  $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ , и изучен перспективный фотолюминофор  $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$ . Оптимальная концентрация легирования европием в матрице  $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  составила 10 ат.% из-за области смешиваемости твердых растворов  $\text{CaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_4\text{O}_{10}$  ( $x = 0-0.225$ ).

Новые фотолюминофоры  $\text{Sr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ ) с красным излучением были получены с помощью твердофазных реакций. Исследованы спектры излучения и возбуждения фосфоров  $\text{Sr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ . Оптимальная концентрация составляет  $x = 0.25$ . Распределение ионов  $\text{Eu}^{3+}$  по катионным позициям было уточнено для  $x = 0.15, 0.20$  и  $0.30$  по данным рентгеноструктурного анализа. В кристаллической структуре  $\text{SrBi}_{1.70}\text{Eu}_{0.30}\text{B}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{SrBi}_{1.60}\text{Eu}_{0.40}\text{B}_4\text{O}_{10}$  ионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают только позицию  $\text{Bi}2$ , тогда как в кристаллической структуре  $\text{SrBi}_{1.40}\text{Eu}_{0.60}\text{B}_4\text{O}_{10}$  ионы  $\text{Eu}^{3+}$  занимают 57% позиции  $\text{Bi}1$  и 3% позиции  $\text{Bi}2$ . Полученные результаты показывают, что люминофоры  $\text{Sr}(\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{B}_4\text{O}_{10}$  являются перспективными кандидатами для применения в твердотельном освещении.

## Литература

1. Barbier J. Cranswick L.M.D. The non-centrosymmetric borate oxides,  $\text{MBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ), Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179, 3958–3964.
2. Barbier J., Davis L.J.M., Goward G.R., Cranswick L.M.D. *Ab initio* structure determination of  $\text{SrBi}_2\text{OB}_4\text{O}_9$  by powder X-ray/neutron diffraction and NMR spectroscopy, Powder Diffraction, 2009, 24, 35–40.
3. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Egorysheva A.V., Kozin M.S., Volodin V.D., Filatov S.K. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of a novel oxoborate  $\text{SrBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}$ , Journal of Solid State Chemistry, 2009 182, 1260–1264.
4. Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Krzhizhanovskaya M.G., Povolotskiy A.V., Ugolkov V.L., Filatov S.K. Novel  $\text{Sr}_3\text{Bi}_2(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor: Synthesis, crystal structure, luminescent and thermal properties, Solid State Science, 2017, 70, 93–100.
5. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M. Calcium bismuth borates in the  $\text{CaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  system, Inorganic Materials, 2008, 44, 76–81.
6. Shablinskii A.P., Povolotskiy A.V., Yuriev A.A., Bubnova R.S., Kolesnikov I.E., Filatov S.K. Novel  $\text{CaBi}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}$  red phosphor: Synthesis crystal structure, luminescence and thermal expansion, Sol. St. Sci. 106 (2020) 106280.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00317.

## Влияние температуры и давления на структуру органического сегнетоэлектрика R-(3)-хинуклидинола

Шарая С.С.<sup>1</sup>, Захаров Б.А.<sup>1</sup>, Дребущак В.А.<sup>1,2</sup>, Болдырева Е.В.<sup>1</sup>

*1 - Новосибирский государственный университет*

*2 - Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН*

*e-mail: s.sharaya@g.nsu.ru*

Сегнетоэлектричество, возникновение спонтанной поляризации в кристаллическом веществе, находит широкое применение в технике. Поэтому исследование сегнетоэлектриков и их структур является важной научной задачей. При этом известно сравнительно мало однокомпонентных органических сегнетоэлектриков, обладающих спонтанной поляризацией при комнатной температуре. Изучение таких объектов может привести к созданию более дешевых и экологически чистых альтернатив существующим материалам. Информация об их структуре и ее изменениях при варьировании внешних условий является критически важной, так как позволяет оценить не только области устойчивости определенной фазы, но выявить межмолекулярные взаимодействия и структурные особенности, определяющие возникновение сегнетоэлектрических свойств.

Одним из таких перспективных сегнетоэлектриков является R-3-хинкулидинол (1-азобицикло[2.2.2]октан-3-ол), впервые описанный в работе [1]. В нашей работе методом РСА впервые были изучены структурные изменения сегнетоэлектрической фазы в условиях варьирования давления (до 3,4 ГПа) и температуры (90-350 К), все структуры уточнены в модели атомов Хиршфельда. Проанализированы механизмы барической и температурной деформации во взаимосвязи с характеристиками межмолекулярных взаимодействий. Показано, что при низких давлениях до  $\approx 0,3$  ГПа механизм барической деформации близок к механизму температурной. При дальнейшем повышении давления механизм деформации меняется. Для проверки гипотезы о фазовом переходе записаны спектры КР при давлениях до 0,5 ГПа. Обсуждаются методические трудности, возникшие при проведении РСА.

Также проанализированы данные ДСК для замороженного насыщенного раствора R-3-хинкулидинола. Обнаружено, что при охлаждении насыщенного водного раствора сначала образуется аморфная фаза, а при ее нагревании – кристаллические фазы, вероятно, содержащие и воду, и R-3-хинкулидинол. Эти фазы отличны от полиморфной модификации R-3-хинкулидинола, использовавшейся для приготовления растворов (до нашей работы – единственной фазы R-3-хинкулидинола, известной в твердом состоянии). Данные ДСК подтверждаются порошковым дифракционным экспериментом. Новые фазы представляют значительный интерес для дальнейшего исследования, в том числе, в плане исследования наличия у них интересных физических свойств.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00410, <https://rscf.ru/project/24-23-00410/>.

### Литература

1. Li P.F., 2019, PNAS. **13**. 5878–85.

## Цеолиты с иерархической пористостью: Синтез, структура, применение

Шеляпина М.Г.<sup>1</sup>, Йокуписио-Гаксиола Р.И.<sup>2</sup>, Петрановский В.П.<sup>3</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

2 - Национальный технологический институт Мексики, Мексика, 81149 Гуасаве

3 - Центр нанонаук и нанотехнологий, Мексика, 22860, Энсенада, Нижняя Калифорния  
e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru

Развитие методов синтеза привело к переходу от одноуровневых материалов первого поколения (частицы, характеризующиеся только однородным пространственным распределением атомов), к двухуровневым наноматериалам второго поколения (вещества, имеющие внутреннюю структуру, с модуляцией распределения атомов, которые формируют поры). Материалы с контролируемой пористостью используются в катализе, адсорбционном разделении, и множестве других применений. Распределение пор по размерам отражает дисперсность системы. В общем случае это распределение формирует свойства материалов. Цеолиты обладают уникальными способностями селективно разделять смеси по размерам и форме молекул за счет мономодальных пор, обладающих строго идентичными размерами и формой. Именно эта особенность делает их столь привлекательными носителями катализаторов. Однако это же свойство ставит естественный предел их использованию в тех случаях, где используются молекулы большого размера. В качестве решения этой проблемы предлагается использовать мезопоры в цеолитных кристаллах. Это становится возможным, если синтезировать наноматериалы третьего поколения со сложной многоуровневой внутренней структурой. При наличии двух отчетливо выраженных пиков распределение пор становится бимодальным. Очевидно, что полезные функции многоуровневых иерархических наноматериалов определяются всеми уровнями структуры. В итоге, синтез, характеристика и применение иерархических цеолитов становятся объектом все возрастающего интереса. В дополнение к микропорам иерархические цеолиты характеризуются наличием мезопористости [1,2], что способствует массопереносу [1,3], а активные центры цеолитов на поверхности мезопор позволяют проводить все необходимые реакции. В материалах с иерархической пористостью существует два типа активных центров: активные центры, которые практически не имеют пространственных ограничений, доступные с внешней поверхности через вторичные каналы, и активные центры, расположенные на входе в микропористую сеть, которая имеет пространственные ограничения для доступа объемных молекул [2,3]. Свойства вторичной пористости, включая удельную площадь поверхности, размер пор и их распределение, а также регулярность, зависят от способа синтеза иерархических цеолитов [2,4]. К настоящему времени разработано множество стратегий синтеза, позволяющих адаптировать структуру пор иерархических цеолитов под конкретные задачи, в частности, для катализа. В этом обзоре мы даем общий обзор существующих стратегий синтеза цеолитов с иерархической пористостью, обсуждаем их строение, и методы исследования, доступные способы визуализации, а также перспективы применения данных материалов в различных областях: катализ, доставка лекарств, очистка воды и воздуха, и др.

### Литература

1. Mitchell S. et al. *Nat. Commun.*, 2015, 6, 8633.
2. Bai R., Song Y., Li Y., Yu J. *Trends in Chemistry*, 2019, 1, 611.
3. Shelyapina M.G. et al. *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, 24, 15898.
4. Shelyapina M.G. et al. *Molecules*, 2020, 25, 4678768

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00448.

# Новые метакрилаты аммониевых катионов - структура и невалентные взаимодействия

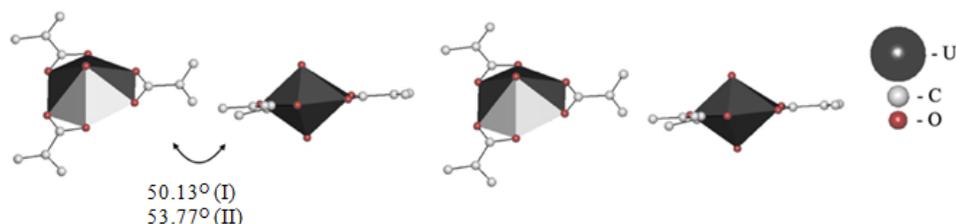
Шимин Н.А.<sup>1</sup>, Сerezжкина Л.Б.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup>

*1 - Самарский университет, Самара, Россия*

*2 - Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва, Россия  
e-mail: i@nshimin.ru*

Три новых соединения  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$  (I),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$  (II) и  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}[\text{UO}_2(\text{mac})_3]$  (III), где mac = метакрилат-ион  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO}^-$ , содержат в своем составе атомы урана одного кристаллографического сорта. Атомы U в кристаллах I, II и III образуют координационные полиэдры (КП) в виде гексагональной бипирамиды  $\text{UO}_2\text{O}_6$ , в которой аксиальные атомы кислорода образуют почти равноплечую и линейную уранильную группировку. В экваториальной плоскости 6 атомов кислорода принадлежат трем метакрилат-ионам с бидентатно-циклическим координационным типом  $\text{B}^{01}$ . Урансодержащей структурной единицей кристаллов являются одноядерные комплексы состава  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  с кристаллохимической формулой (КХФ)  $\text{AB}^{01}_3$  ( $\text{A} = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{B}^{01} = \text{mac}$ ). Типы координации лигандов и КХФ приведены в соответствии с систематикой Сerezжкина [1].

Экваториальные плоскости полиэдров урана фрагментов  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$  расположены под углом  $50.13^\circ$  (I) и  $53.77^\circ$  (II) (см. рисунок). Это позволяет образовывать более прочные водородные связи типа  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  между атомами водорода метакрилат-ионов одной группировки и аксиальными атомами кислорода катиона уранила соседней группировки.



**Рисунок.** КП урана фрагментов  $[\text{UO}_2(\text{mac})_3]^-$ , экваториальные плоскости которых расположены друг относительно друга под углом в  $50.13^\circ$  (I) и  $53.77^\circ$  (II).

В структуре III экваториальные плоскости КП урана расположены относительно друг друга под двугранным углом  $88.69^\circ$ . Такое изменение пространственного положения метакрилатоуранилатных групп по сравнению с I и II, по-видимому, обусловлено отсутствием N-H связей в составе органического катиона. Такое почти перпендикулярное расположение экваториальных плоскостей КП урана приводит к образованию водородных связей между атомами водорода метакрилат-ионов с атомами кислорода и уранильной группы, и метакрилат-ионов.

## Литература

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2009, 65, 45.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>.*

## Синтез и кристаллическая структура $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ ( $0 \leq x \leq 0.07$ )

Шкварина Е.Г.<sup>1</sup>, Постников М.С.<sup>1</sup>, Меренцов А.И.<sup>1</sup>, Шкварин А.С.<sup>1</sup>,  
Пряничников С.В.<sup>2</sup>, Титов А.Н.<sup>1</sup>

1 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: physicsmet@yandex.ru

$\text{CuCrSe}_2$  можно рассматривать как интеркалатное соединение, в котором атомы Cu заполняют межслоевое пространство в решетке  $\text{CrSe}_2$  и занимают тетракоординированные атомами селена позиции. Позиции меди образуют две плоскости, параллельные базисной плоскости и слегка смещенные по нормали к базисной плоскости. При высоких температурах (более 100 °C) атомы Cu равномерно распределены по обеим этим плоскостям. Однако при температуре около 90 °C все атомы Cu перемещаются в одну из этих плоскостей. Кристаллическая решетка становится нецентросимметричной, и можно ожидать появления электрического момента. Однако узкая щель между Cr 3d-зоной проводимости и Se 4p валентной зоной обуславливает довольно высокую концентрацию термически активированных носителей заряда при температурах, близких к комнатной. Охлаждение до температуры 55 К приводит к замораживанию носителей заряда, и материал становится ферроэлектриком. Этот переход сопровождается магнитным упорядочением, связанным с образованием антиферромагнитного порядка. Совместное магнитное и электрическое упорядочение означает, что  $\text{CuCrSe}_2$  становится мультиферроиком [1]. Предположительно, замещение Cr на Zr может повысить температуру сегнетоэлектрического перехода.

Нами был выполнен твердофазный синтез из исходных элементов при высокой температуре (950 °C) образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.07$ ). Для уменьшения вероятности появления шпинельной фазы образцы дополнительно отжигались при 1150 °C. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов исследовались при комнатной температуре методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima в ЦКП "Урал-М" (Института металлургии УрО РАН).

Полнопрофильное уточнение полученных дифрактограмм выполнялось в программном пакете GSAS [2]. Обнаружено, что увеличение концентрации циркония приводит к уменьшению степени нецентросимметричности, атомы меди начинают заполнять обе плоскости тетраэдрических позиций. При этом атомы циркония также заполняют одну из этих плоскостей в межслоевом пространстве. При малых концентрациях циркония ( $x < 0.05$ ) наблюдается сжатие решетки в направлении оси c. Это свидетельствует о возникновении «квази-молекулы» Cu/Zr/Cr/Se, которая и стягивает решетку. С ростом содержания Zr вследствие перераспределения меди по двум тетраэдрическим позициям, заполнение каждой из них уменьшается, при  $x = 0.06$  оно становится меньше  $\frac{3}{4}$ , что делает влияние таких «квази-молекул» несущественным, в результате параметр c резко возрастает.

### Литература

1. Fiebig M., Lottermoser T., Meier D. and Trassin M. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1, 16046.
2. C. Larson and R. B. Von Dreele, *Los Alamos Natl. Lab.*, 2004, 86.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00361)

## Термическая стабильность $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$

Шкварин А.С.<sup>1</sup>, Постников М.С.<sup>1</sup>, Суслов Е.А.<sup>1</sup>, Сумников С.В.<sup>2</sup>, Титов А.Н.<sup>1</sup>

1 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ОИЯИ, Дубна, Россия

e-mail: shkvarin@imp.uran.ru

Мультиферроики представляют собой соединения, демонстрирующие сосуществование ферромагнитного упорядочения совместно с сегнетоэлектрическим [1]. Интерес к таким соединениям вызван тем, что воздействие на одну из подсистем (магнитную или электрическую) приводит к изменению состояния второй подсистемы. Соединение привлекает внимание благодаря высокой термоэлектрической эффективности [2,3], однако, температура магнитоэлектрического перехода в нем достаточно мала и составляет 37.5 К [4], что затрудняет практическое применение этого материала. Одним из предполагаемых вариантов повышение температуры перехода в  $\text{CuCrSe}_2$  это замещение хрома цирконием. Одним из минусов  $\text{CuCrSe}_2$  является выпадение побочных фаз при синтезе. Наибольший вред наносит шпинельная фаза  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  которая обладает большим магнитным моментом, в следствии чего даже небольшое ее количество заглушает сигнал от основной фазы. Поэтому температурный режим синтеза крайне важен.

Нами был выполнен твердофазный синтез из исходных элементов при высокой температуре (950 °С) образцов  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$  с  $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ . Для уменьшения вероятности появления шпинельной фазы образцы дополнительно отжигались при 1150 °С. Рентгеновская дифракция была выполнена на дифрактометре PANalytical Empyrean. Измерения выполнялись в инертной атмосфере при нормальном давлении. Образцы нагревались до 100°С, после чего проводилась съемка, далее проводились съемки каждые 100 °С вплоть до температуры 900°С.

Полнопрофильное уточнение полученных дифрактограм показало наличие следующих фаз: фазы  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$  (слоистая фаза с пространственной группой  $R\bar{3}m$ ),  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  (кубическая шпинель с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$ ),  $\text{Cr}_3\text{Se}_4$  (моноклинная фаза с пространственной группой  $I2/m$ ) и  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}_2$  (кубическая фаза с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$ ). Особо следует отметить, что в образцах наблюдаются пики двух разных шпинелей: первая есть изначально (при комнатной температуре) в образцах с  $x=0.05-0.15$ , а вторая появляется при нагреве в образцах с  $x=0.15-0.2$ . При этом эти фазы имеют разный параметр решетки. Для составов с малым содержанием циркония параметр решетки меньше, чем для составов с большим содержанием циркония. Это наводит на мысль, что шпинельная фаза для составов с  $x=0.15$  и  $0.2$  содержит цирконий.

Для всех составов установлены примерные температурные диапазоны существования входящих в состав образца фаз, предложена модель термической стабильности  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ .

### Литература

1. Fiebig M., Lottermoser T., Meier D. and Trassin M. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, 1, 16046.
2. Yan Y., Guo L., Zhang Z. et al. *Scripta Mater.*, 2017, 127, 127.
3. Bhattacharya S., Basu R., Bhatt R. et al. *J. Mater. Chem. A.*, 2013, 1, 11289.
4. Niedziela J.L., Bansal D., May A.F. et al. *Nat. Phys.*, 2019, 5, 73.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00361).

## Мезоструктурные превращения в графитовой фольге

Шуляк В.А.

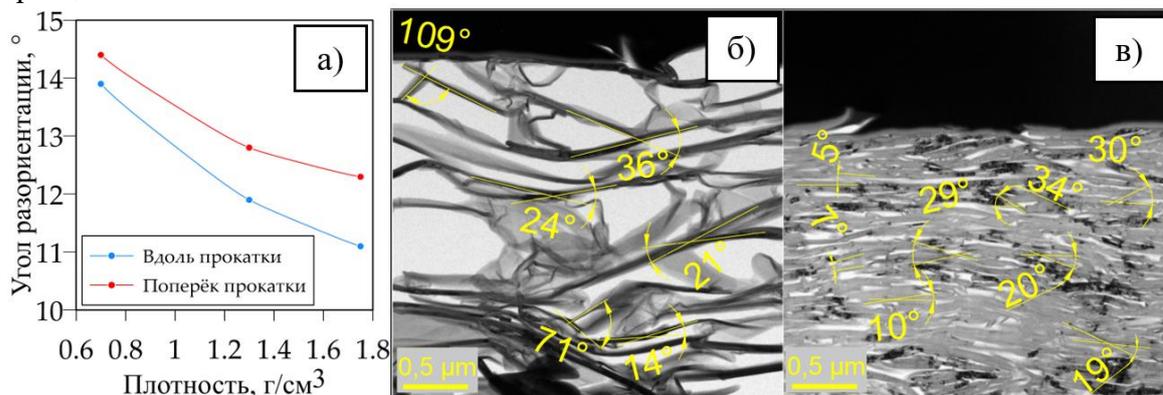
МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: chva-98@ya.ru

Обработка природного графита сильными кислотами Бренстеда с последующим гидролизом и резким нагревом позволяет превратить порошок графита в терморасширенный графит (ТРГ), который обладает способностью образовывать плотные, пористые, механически прочные компакты – графитовую фольгу (ГФ). ГФ сохраняет основные свойства сырья, но многие эксплуатационные свойства материала зависят от его плотности<sup>1,2</sup>. Целью работы стало выявление структурных превращений в ГФ, влияющих на её свойства.

Для этого была подготовлена графитовая фольга плотность 0,70 г/см<sup>3</sup>, которая с помощью прокатки доводилась до плотностей 1,30 и 1,75 г/см<sup>3</sup>. Полученные образцы исследовались с помощью РФА, ПЭМ для выявления превращения на нано- и мезоуровнях, представленных на Рисунке 1.

Наблюдается, что при увеличении плотности ГФ средний угол между отдельными частицами ТРГ, составляющими графитовый компакт, уменьшается с 47° при плотности 0,70 г/см<sup>3</sup> до 24° при 1,75 г/см<sup>3</sup>, тогда как угол разориентации микрокристаллитов вдоль направления прокатки уменьшается с 13,9° до 11,1°, хотя поперек направления изменение происходит с 14,4° до 12,3° при аналогичных плотностях. Так же при повышении плотности происходит повышение интегральной интенсивности основных 00.1 рефлексов в 2,3 раза, что также указывает на выход основных отражающих поверхностей в плоскость образца.



**Рисунок 1.** а) Зависимость углов разориентации микрокристаллитов ГФ от её плотности; ПЭМ изображения с обозначенными углами разориентации между частицами ТРГ для плотностей б) 0,70 г/см<sup>3</sup>; в) 1,75 г/см<sup>3</sup>.

Подобные изменения носят двойственный характер. При повышении плотности материал стремится приобрести структуру более близкую к идеальной, что способствует повышению его характеристик<sup>1,2</sup>, но следствием прокатки так же является возникновение структурной анизотропии в плоскости листа ГФ.

### Литература

1. Shulyak, V.A.; Morozov, N.S.; Ivanov, A.V.; Gracheva, A.V.; Chebotarev, S.N.; Avdeev, V.V. *Nanomaterials* **2024**, 6, 540.
2. Sorokina, N.E.; Redchitz, A.V.; Ionov, S.G.; Avdeev, V.V. *Carbon* **2006**, 67 (5), 1202-1204.

## Анализ структуры поверхностного слоя TiNi, модифицированного пучками ионов ниобия

Южакова С.И.<sup>1,2</sup>, Остапенко М.Г.<sup>1</sup>, Семин В.О.<sup>1</sup>, Дьяченко Ф.А.<sup>1</sup>

1 - ИФПМ СО РАН, Томск, Россия

2 - НИ ТГУ, Томск, Россия

e-mail: sofayjakova@gmail.com

Сплавы на основе TiNi широко применяются в промышленности и медицине [1] благодаря уникальному эффекту памяти формы (ЭПФ) [2]. ЭПФ позволяет материалу, подвергаясь деформациям, возвращаться к исходной форме при нагреве. Однако сплавы с ЭПФ обладают низкой износостойкостью, что может привести к появлению трещин и быстрому разрушению. Перспективным в решении данной задачи методом обработки поверхности сплавов является ионная имплантация, позволяющая увеличить коррозионные свойства и износостойкость [3]. Несмотря на это, данная обработка влияет на структуру и уровень остаточных упругих напряжений, что может отразиться на физико-механических свойствах материала.

Цель работы заключается в анализе влияния ионной имплантации ниобием на фазовый состав и уровень остаточных упругих напряжений в поверхностных слоях TiNi.

В качестве подложки для ионно-пучковой обработки использовали образцы TiNi сплава марки TN1 (МАТЭК-СПФ, Россия). Химический состав сплава по паспорту составлял Ti–50.08Ni–0.051C–0.03O–0.002N (вес. %). Перед облучением образцы проходили двухступенчатую обработку: химическое травление и электролитическую полировку. Ионно-пучковую модификацию выполняли с применением источника ионов Mevva 5.Ru и катода из ниобия с расчетной дозой облучения  $D_i = 10 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-8Н (Буревестник, Россия) в Cu-K  $\alpha$  излучении ( $\lambda = 0.154$  нм) в симметричной  $\theta$ - $\theta$  геометрии (детектор Mythen 2R1K).

Исследования показали, что до и после ионно-пучковой обработки сплава TiNi образцы характеризуются матричной B2 фазой. Ионная имплантация ниобием практически не оказывает влияния на фазовый состав и уровень остаточных упругих напряжений первого рода в поверхностных слоях TiNi, однако происходит значительное увеличение коррозионной стойкости.

### Литература

1. Otsuka K. Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys: Progress in Materials Science, 2005, 50, 511–678.
2. Xu J., Zhang J., Shi Y. Surface Modification of Biomedical Ti and Ti Alloys: A Review on Current Advances: Materials, 2022, 15, 1749 p.
3. Pogrebnjak A., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts N. Russian Chemical Reviews, 2013, 82(12), 1135–1159.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-22-00080. Авторы благодарят центр коллективного пользования «Нанотех» (ИФПМ СО РАН) за предоставленную возможность использования приборной базы.*



## **Секция 3**

# **Термодинамика и квантово-механические расчёты**



# Oxygen exchange in mixed ionic electronic conductivity layered perovskite-like oxide $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ : kinetics and equilibrium parameters

Fouad M.G.<sup>1,2</sup>, Kovalev I.V.<sup>2</sup>, Guskov R.D.<sup>2</sup>, Tropin E.S.<sup>2</sup>, Popov M.P.<sup>2</sup>,  
Nemudry A.P.<sup>2</sup>

1 - Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

2 - Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia  
e-mail: m.gamil@g.nsu.ru

**Introduction.** The focus on environmentally friendly fuels and technology is driven by concerns over global warming and ecological challenges caused by fossil fuels [1]. Hydrogen is crucial in the energy transition towards green sources. Fossil fuels are the main source of hydrogen production. Using a solid oxide electrolysis cell to produce hydrogen is an environmentally friendly approach [2-4]. Lanthanide nickelates  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  have attracted interest as an alternative to traditional oxygen electrode materials due to their high oxygen diffusivity and surface exchange coefficient. In this study, an oxide with mixed conductivity of the composition  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  was chosen as the object of study [5,6,7,8]. The objectives of the present work consist of determining the kinetic parameters of the NNO perovskite system as a function of temperature and oxygen content using oxygen partial pressure relaxation [9] and the quasi-equilibrium oxygen release method [10].

**Experiments.** The powders of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  was synthesized by a citrate-nitrate technique. The characteristics and microstructural were studied by XRD and SEM respectively. Equilibrium properties and kinetic properties of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  were studied by oxygen partial pressure relaxation and a quasi-equilibrium oxygen release.

**Results and Discussion.** Equilibrium isothermal diagram “lg  $p\text{O}_2-(4+\delta)-T$ ” of NNO was constructed. The equilibrium exchange rate  $R_0$  and chemical diffusion coefficient in oxide  $D_{\text{chem}}$  were determined. It was shown that the linear free-energy relationship is of the Brønsted–Evans–Polanyi type.

## References

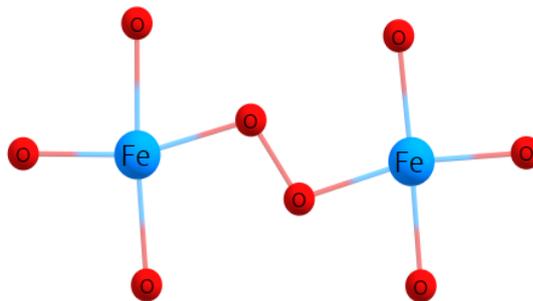
1. Pandiyan A., et al. Review of solid oxide electrolysis cells: a clean energy strategy for hydrogen generation // *Nanomaterials and Energy*. 2019. V. 8. P. 2-22.
2. Nechache A., Hody S. Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review // *Renewable Sustainable Energy Rev*. 2021. V. 149. P. 111322.
3. Chauveau F., et al. A new anode material for solid oxide electrolyser: the neodymium nickelate  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  // *J. Power Sources*. 2010. V. 195 P. 744-749.
4. Seitz M., et al. Techno economic design of a solid oxide electrolysis system with solar thermal steam supply and thermal energy storage for the generation of renewable hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 26192-26202.
5. Vibhu V., et al. Influence of La/Pr ratio on the ageing properties of  $\text{La}_2\text{-XPr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathodes in IT-SOFCs // *ECS Transactions*. 2015. V. 68. P. 825.
6. Vibhu V., et al. Characterization of  $\text{PrNiO}_{3-\delta}$  as oxygen electrode for SOFCs // *Solid State Sci*. 2018. V. 81. P. 26-31.
7. Choi S., et al. Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells:  $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  // *Sci. Rep*. 2013. V. 3. P. 2426.
8. Laguna B., Miguel A. Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review // *J. Power Sources*. 2012 V. 203 P. 4-16.
9. Starkov I., et al. Oxygen release technique as a method for the determination of “ $\delta-p\text{O}_2-T$ ” diagrams for MIEC oxides // *PCCP*. 2014. V. 16 P. 5527-5535.
10. Bychkov, S. F., et al. Novel oxygen partial pressure relaxation technique for study of oxygen exchange in nonstoichiometric oxides. The model of relaxation kinetics // *Solid State Ion*. 2018. V. 320 P. 297-304.

## Пероксогруппа на поверхности перовскита SrFeO<sub>3-d</sub> по данным DFT

Афимченко Н.А., Зильберберг И.Л.

ИХТТМ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
e-mail: n.afimchenko@solid.nsc.ru

Перовскиты ABO<sub>3-d</sub> широко применяются как мембраны для очистки кислорода воздуха, в твердооксидных топливных элементах и в каталитических реакциях преобразования метана [1]. Существует мнение, что кислородные центры всегда находятся в окислительном состоянии «2-». Это противоречит фактам присутствия в спектрах O1s рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) ферритов и кобальтитов стронция и лантана двух термостабильных пиков с энергией 529 и 531 эВ с близкой интенсивностью. Данные пики относят, соответственно, к обычному решеточному кислороду (O<sup>2-</sup>), и т.н. "слабосвязанному" кислороду с пониженной электронной плотностью (типа O<sup>-</sup>) [2]. Какая именно структурная форма связана с «O-» до сих пор неизвестно. В данной работе возможные формы кислорода «O-» исследованы на примере SrFeO<sub>3-d</sub> в рамках теории функционала плотности в базисе плоских волн в пакете VASP. Расчеты показали, что решеточные состояния кислорода на поверхности и в объеме практически не отличаются друг от друга и не зависят от присутствия кислородных вакансий (при малых d). Оказалось, что состояния «O-» связаны либо с межузельным кислородом, или пероксогруппой на поверхности и в объеме [3]. Обе формы в парциальной плотности состояний порождают новую локализованную особенность с существенно пониженной энергией s(O)-состояния. Если образование межузельного кислорода крайне затратно по энергии (4 эВ), то образование пероксогруппы в объеме и, особенно, на поверхности вполне достижимо (1.2 и 0.6 эВ, соответственно). Можно предположить, что пероксогруппа является доминирующей формой кислорода на поверхности перовскита в процессах адсорбции/десорбции кислорода.



**Рисунок 1.** Пероксогруппа в перовските SrFeO<sub>3-d</sub>, Fe - голубой, O - красный.

### Литература

1. N. Han, Z. Shen, X. Zhao, R. Chen, V.K. Thakur: Chemistry and material horizons, Sci. Total Environ, 2022, 806, 151213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151213>.
2. Исупова Л.А., Просвирин И.П.: Известия Академии наук. Серия химическая, 2013, 7, 1564-1569. doi:10.1007/s11172-013-0225-8
3. Афимченко Н.А., Шубин А.А., Зильберберг И.Л., Немудрый А.П. arXiv:2312.08665

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект 23-43-00130. Авторы благодарят ССКЦ ИВМиМГ СО РАН за предоставленную возможность использования вычислительного кластера.*

## Определение энтальпии образования высокоэнтропийных цирконатов методами калориметрии сброса и растворения

Баженова И.А.<sup>1,2</sup>, Гагарин П.Г.<sup>1</sup>, Гуськов А.В.<sup>1</sup>, Гуськов В.Н.<sup>1</sup>

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

2 - Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

e-mail: i.risk.a91@mail.ru

Цирконаты редкоземельных элементов со структурными типами пироклора и флюорита являются перспективными материалами для разработки термобарьерных покрытий. Высокие температуры плавления, низкие коэффициенты термического расширения и отсутствие фазовых превращений в широком интервале температур делает их подходящими кандидатами для замены YSZ (Yttria stabilized zirconia). В последние годы также активно развиваются технологии синтеза высокоэнтропийных оксидов, содержащих несколько редкоземельных элементов. Согласно литературным данным [1,2], такие соединения обладают еще более низкими теплопроводностью и низкой скоростью диффузии. В системах  $R_2O_3$ - $ZrO_2$  образуются как соединения со структурой пироклора, так и со структурой флюорита, однако стоит отметить, что данные по фазовым равновесиям даже в квазибинарных системах требуют уточнения [3]. Для более достоверного предсказания стабильности фаз в данных системах можно также использовать полу-эмпирические методы CALPHAD. Для разработки более надежных моделей CALPHAD необходимы экспериментальные данные для термодинамических свойств, в частности по энтальпии образования. В данной работе были синтезированы образцы сложных оксидов  $R_2Zr_2O_7$ , с несколькими редкоземельными элементами (La, Gd, Nd, Sm, Y) на позиции R. Полученные образцы были охарактеризованы методами СЭМ и РФА. Также были экспериментально измерены энтальпии образования образцов методами калориметрии сброса и растворения.

### Литература

1. Ren, K., Wang, Q., Shao, G., Zhao, X., & Wang, Y. *Scripta Materialia*, 2020, 178, 382-386.
2. Zhao, Z., Xiang, H., Dai, F. Z., Peng, Z., & Zhou, Y. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(11), 2647-2651.
3. Andrievskaya, E. R. *Journal of the European ceramic Society*, 2008 28(12), 2363-2388.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-73-10011.

## Применимость универсальных нейросетевых межатомных потенциалов для расчета упругих свойств высокоэнтропийных сплавов

Балякин И.А.<sup>1,2</sup>, Рыльцев Р.Е.<sup>1,2</sup>, Щелкачев Н.М.<sup>3</sup>, Упоров С.А.<sup>1</sup>

1 - Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

3 - Институт физики высоких давлений РАН, Москва, Россия

e-mail: i.a.balyakin@gmail.com

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются перспективными для применения в тензорезистивных датчиках. Понимание природы тензорезистивного эффекта в ВЭС и направленный синтез ВЭС для применения в тензодатчиках требуют установления зависимости упругих свойств данных сплавов от их состава. Из-за большого количества возможных составов ВЭС экспериментальное установление таких зависимостей является крайне ресурсоёмким, в то же время при помощи атомистического моделирования эту задачу можно решить сравнительно легко. Однако, имеется ряд трудностей на пути к надежному вычислению упругих свойств ВЭС методами атомистического моделирования: отсутствие моделей поверхности потенциальной энергии (ППЭ) и дороговизна *ab initio* расчетов. Возможным решением данной задачи является использование универсальных потенциалов машинного обучения. Одной из таких моделей является CHGNet – универсальный потенциал, обученный на базе данных с портала Materials Project. В таблице 1 приведены полученные значения упругих констант для ВЭС TiZrHfNb, TiZrHfTa и TiZrHfNbTa, вычисленные при помощи CHGNet, а также литературные данные.

**Таблица 1.** Упругие константы для TiZrHfNb, TiZrHfTa, TiZrHfNbTa

	C <sub>11</sub> , ГПа		C <sub>12</sub> , ГПа		C <sub>44</sub> , ГПа		ν	
	Расчет	Лит.	Расчет	Лит.	Расчет	Лит.	Расчет	Лит.
TiZrHfNb	125.87	139.2* [1]	108.83	89.0*	23.44	25.1*	0.46	0.39*
TiZrHfTa	136.09	135.6** [2]	117.53	97.4**	27.23	88.6**	0.46	0.42**
TiZrHfNbTa	141.74	178* [3]	119.22	112.9*	24.85	28*	0.46	0.39*
TiZrHfNbTa <sup>FT</sup>	138.67		88.34		46.00		0.39	

\* – экспериментальное значение, \*\* – *ab initio* расчет, <sup>FT</sup> – fine tune.

Как видно из таблицы, при помощи потенциала CHGNet удаётся получить значения упругих констант в целом близких к экспериментальным значениям, однако есть ряд значительных отклонений. Таким образом, в настоящее время CHGNet-потенциал не может быть использован для вычисления упругих характеристик ВЭС с достаточной точностью. Перспективным выглядит дообучение данного потенциала на конфигурациях, соответствующих деформированным сверхъядчейкам ВЭС интересующего состава.

### Литература

1. Ye Y.X. *et al.*, *Intermetallics*, 2019, 109, 167-173.
2. Huang S., *Scientific Reports*, 2018, 8, 12576.
3. Dirras G. *et al.*, *Mater. Sci. Eng.*, 2016, 654, 30-38.

Вычисления произведены на суперкомпьютере ИММ УрО РАН «Уран», работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 23-13-00162.

## Анализ экспериментальной теплоёмкости $\gamma$ -KGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: фононная компонента

Беспятов М.А.<sup>1</sup>, Шевелев Д.С.<sup>1,2</sup>, Гельфонд Н.В.<sup>1</sup>

1 - ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - НГТУ, Новосибирск, Россия

e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Молибдат калия-гадолиния (KGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) обладает высокими характеристиками магнитокалорического эффекта [1], что делает его перспективным материалом для технологии магнитного охлаждения, характеризующейся высокой эффективностью охлаждения и меньшим энергопотреблением по сравнению с традиционными методами. Настоящая работа посвящена исследованию теплоёмкости  $\gamma$ -KGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в области низких температур, а также определению её фононной компоненты.

Монокристаллический образец  $\gamma$ -KGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> был изготовлен в ИИХ СО РАН. Фазовый состав образца был охарактеризован методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000. Установлено, что исследуемый образец представляет собой орторомбическую  $\gamma$ -модификацию KGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Элементный состав подтвержден методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре «Гранд ИСП» (ВМК Оптоэлектроника). Оценка чистоты исследуемого образца произведена по результатам масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 8800. По результатам анализа можно судить о том, что чистота образца находится на уровне 99.9 %. Основным элементом-примесью является вольфрам в количестве 0.08 % масс.

Теплоемкость образца была измерена адиабатическим методом в интервале 5 – 300 К с помощью калориметра, конструкция которого была представлена ранее [2]. Надежность работы калориметрического прибора была подтверждена измерениями теплоемкости бензойной кислоты и меди. Сглаживание экспериментальной теплоёмкости  $\gamma$ -KGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в интервале 5 – 300 К было произведено с помощью комбинации функций Эйнштейна-Планка. На основе полученных данных рассчитаны интегральные термодинамические функции (энтропия, приращение энтальпии) в диапазоне 0 – 300 К.

Из экспериментальных данных по теплоёмкости была выделена фононная компонента с помощью метода эффективной суммы [3]. Этот метод основан на высокотемпературном разложении теплоемкости в рамках гармонического приближения. Сделано сравнение полученной изобарной теплоемкости с расчетными данными об изохорной теплоемкости, в результате которого была определена ангармоническая компонента.

### Литература

1. Wang P., Zhang Z., Su W., Li L., *Ceram. Int.*, 2019, 45, 21735.
2. Bespyatov M.A. *J. Chem. Eng. Data*, 2020, 65, 5218.
3. Naumov V.N. *Phys. Rev. B*, 1994, 49, 13247.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00405, <https://rscf.ru/project/24-19-00405/>

## Высокотемпературные термодинамические свойства аденозина

Беспятов М.А., Назарова А.А., Пищур Д.П., Кузин Т.М.

ИИХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: bespyatov@niic.nsc.ru

Аденозин – нуклеозид, состоящий из аденина и рибозы. Он является компонентом РНК, а его производная – дезоксиаденозин – компонентом ДНК. Синтетические аналоги природных нуклеозидов в настоящее время активно применяются для имитации физиологических функций их естественных версий с целью вмешательства в клеточный метаболизм. Достоверные данные о термодинамических свойствах нуклеозидов необходимы для понимания энергетики биологических процессов с участием нуклеозидов и расширения возможностей их использования. В данной работе проведены исследования изобарных термодинамических свойств (теплоемкость, энтропия, энтальпия, приведенная энергия Гиббса) аденозина в области высоких температур.

Образец аденозина ( $C_{10}H_{13}N_5O_4$ , CAS: 58-61-7) представлял собой кристаллический порошок белого цвета. Он был охарактеризован с помощью инфракрасной абсорбционной спектроскопии, высокоэффективной жидкостной хроматографии, рентгенофазового и СНН-элементного анализа. Чистота образца составила 99.9 %. Была изучена стабильность твердой фазы методом дифференциального термогравиметрического анализа (Netzsch TG 209 F1 Iris). Проведено тестирование на наличие фазовых переходов от комнатной температуры до температуры плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 204 F1 Phoenix). В исследуемой области, ниже температуры плавления, не обнаружено фазовых переходов. Температура плавления аденозина, равная  $509.9 \pm 0.5$  К, совпадает с известными в литературе данными с учетом ее экспериментальной неопределенности.

Впервые измерена теплоемкость аденозина в интервале 300 – 500 К методом сканирующей калориметрии. Признаков наличия каких-либо аномалий в поведении теплоемкости в интервале от комнатной температуры до температуры плавления не обнаружено. Полученные данные были согласованы с низкотемпературными данными [1]. Экспериментальные данные о теплоёмкости были описаны с помощью моделей Дебая и Эйнштейна и экстраполированы до температуры плавления. Вычислены изобарные термодинамические функции при высоких температурах: энтропия, энтальпия и приведенная энергия Гиббса.

### Литература

1. Boerio-Goates J., Francis M.R., Goldberg R.N. Ribeiro da Silva M.A.V., Ribeiro da Silva M.D.M.C., Tewari Y.B. *J. Chem. Thermodyn.*, 2001, 33(8), 929.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00475, <https://rscf.ru/project/24-23-00475/>.

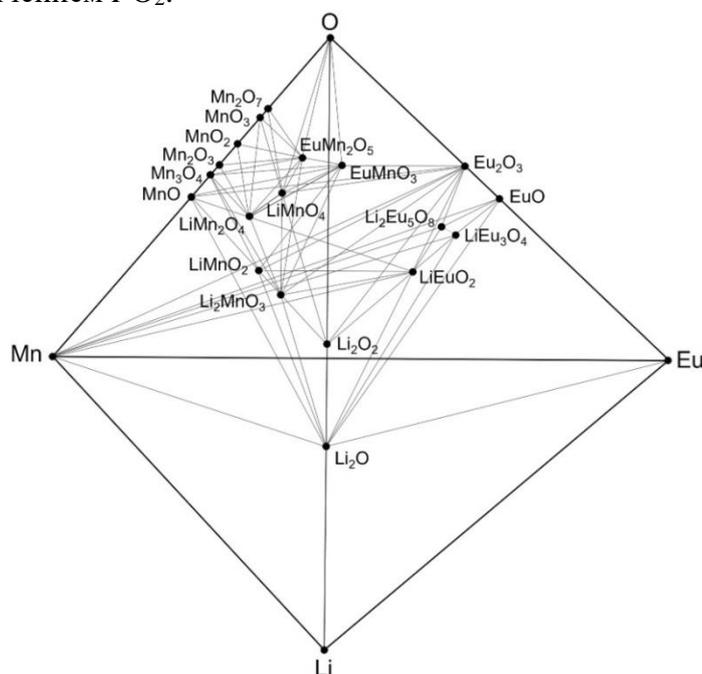
# Концентрационный изотермический тетраэдр системы Li–Mn–Eu–O

Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

e-mail: gbuzanov@yandex.ru

С использованием метода топологического моделирования и фрагментарных экспериментальных данных о фазовых равновесиях [1-4], был впервые построен изотермический концентрационный тетраэдр системы Li–Mn–Eu–O, позволяющий описать возможные фазовые превращения, происходящие при  $T = const$  с изменением парциального давления кислорода  $PO_2$  без учета полиморфизма, образования твёрдых растворов и метастабильных состояний [5]. Тетраэдр разделён на 36 тригональных пирамид, движение от основания (рис.) к вершине (O) соответствует изменению фазовых равновесий в системе Li–Mn–Eu–O с ростом  $PO_2$ . При фиксированном соотношении Li : Mn : Eu, изоконцентраты последовательно проходят через тригональные пирамиды изотермического тетраэдра Li–Mn–Eu–O, при этом происходит изменение состава композитов с увеличением  $PO_2$ .



**Рисунок.** Изотермическая концентрационная диаграмма субсолидусных фазовых равновесий системы Li–Mn–Eu–O

## Литература

1. Buzanov, G.A., Nipan et al. RJC. 62, 551–557 (2017). DOI: 10.1134/S0036023617050059
2. Buzanov, G.A., Nipan, G.D. RJC. 67, 1035–1040 (2022). DOI: 10.1134/S0036023622070051
3. Buzanov G.A., Nipan G.D. RJC. 68, 1834-1840. 2023. DOI: 10.1134/S0036023623602337
4. Buzanov, G.A., Nipan, G.D. RJC. 2024. DOI 10.1134/S0036023623602829
5. Buzanov, G.A. et al. Phys. Chem. 513, 201–204 (2023). DOI 10.1134/S0012501623700124

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект 23-23-00576.

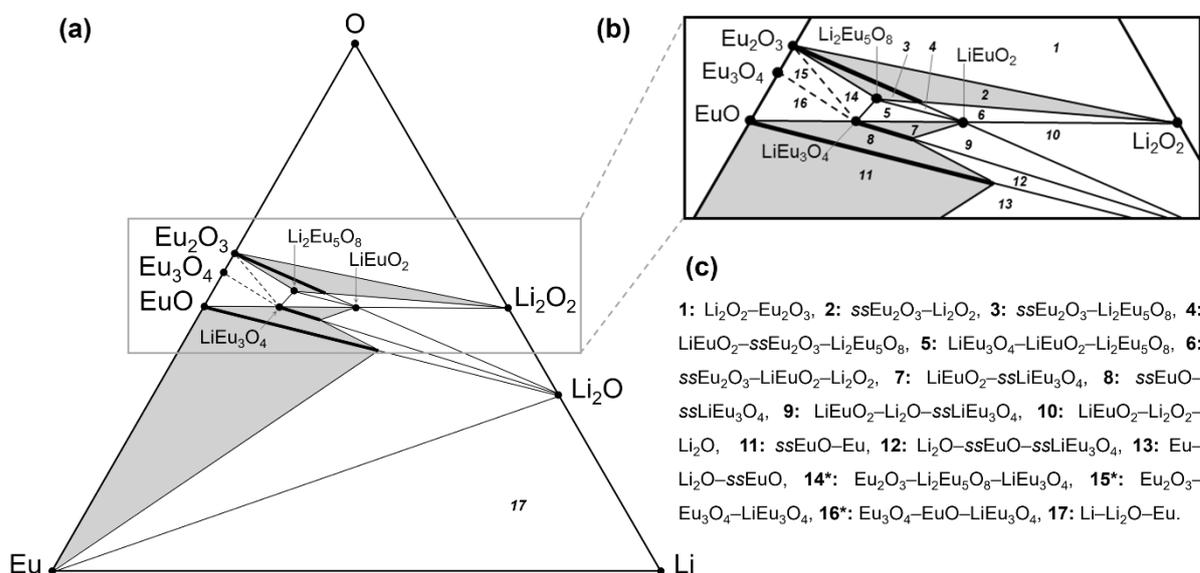
# Особенности фазовых равновесий в системе Li–Eu–O

Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

e-mail: gbuzanov@yandex.ru

С использованием прекурсоров различной химической природы (металлы, соли, оксиды, гидриды) и при варьировании в широких пределах концентраций компонентов-металлов, парциального давления кислорода  $P_{O_2}$  ( $10^{-4} \div 1$  атм) и водорода  $P_{H_2}$  (0.05, 1 атм), а также температуры синтеза (873-1373 К), методами РФА и ТГ-ДСК были исследованы субсолидусные фазовые равновесия в системе Li–Eu–O, фазы которой представляют интерес для создания современных магнитных (в т.ч. спинтронных) и оптических материалов [1]. Было показано образование протяженных твердых растворов на основе EuO, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и смешанновалентного (Eu<sup>II</sup>+Eu<sup>III</sup>) соединения LiEu<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, растворимость лития в которых составляет 50 и по 30 мол. %, соответственно. Построена концентрационная фазовая диаграмма с участием фаз, существование которых достоверно подтверждено, а также образующихся твердых растворов (рис.1), изучено термическое поведение твердых растворов на основе фаз, содержащих ионы Eu<sup>2+</sup> [2].



**Рисунок 1.**  $x$ – $y$ -Проекция  $P$ – $T$ – $x$ – $y$ -фазовой диаграммы системы Li–Eu–O (a), её фрагмент, демонстрирующий равновесия с участием твердых растворов (b) и отнесение соответствующих областей двух- и трёхфазным равновесиям (c), \*-гипотетические равновесия, не наблюдавшиеся экспериментально; ss- твердый раствор.

## Литература

1. Borukhovich A.S., Troshin A.V. *Springer Series in Materials Science*. V. 265. Springer, Cham. 2018. 189 p, DOI: 10.1007/978-3-319-76741-3
2. Buzanov G.A., Nipan G.D. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2023, V. 68(12),1834-1840, DOI: 10.1134/S0036023623602337.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект 23-23-00576. Инструментальные исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

# Термодинамические свойства керамики на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ при высоких температурах: эксперимент и моделирование

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

1 - Институт химии силикатов, Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.vorozhcnov@rambler.ru

В настоящей работе изучены термодинамические свойства и процессы испарения керамики на основе системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , представляющей значительный интерес для разработки огнеупорных материалов, электрооптических устройств и матриц для захоронения радиоактивных отходов [1, 2]. Образцы системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  получены методом твердофазного синтеза при максимальной температуре 1573 К в течение 30 часов, а также идентифицированы методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена показано, что при температурах выше 2270 К основными молекулярными формами пара над расплавами изученной системы были  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{LaO}$  и  $\text{O}$ , что соответствовало составу пара над соответствующими индивидуальными оксидами. Определены температурные зависимости парциальных давлений пара  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}$  над образцом, содержащим 90 мол. %  $\text{TiO}_2$ , а также концентрационные зависимости парциальных давлений идентифицированных молекулярных форм пара и активностей  $\text{TiO}_2$  в расплавах системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  при температурах 2290 К и 2475 К. Высказано предположение о существовании азеотропа в исследованном интервале температур и концентрационной области 55-65 мол. %  $\text{TiO}_2$ . Полученные величины активностей  $\text{TiO}_2$  в расплавах системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  были аппроксимированы с привлечением полинома Редлиха-Кистера [3] и оптимизированы на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) [4], что позволило рассчитать активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  и избыточные энергии Гиббса в расплавах системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Полученные результаты свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения в изученной системе. На основе подхода ОРТАР были выявлены взаимосвязи между концентрационными зависимостями термодинамических свойств и изменением относительного количества связей с учётом второй координационной сферы в модельной решётке расплавов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ .

## Литература

1. Škapin S.D., Kolar D., Suvorov D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, 20(8), 1179.
2. Vidmar M., Golobič A., Meden A., et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015, 35(10), 2801.
3. Redlich O., Kister A.T. *Ind. Eng. Chem.*, 1948, 40(2), 345.
4. Barker J.A. *J. Chem. Phys.*, 1952, 20(10), 1526.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-13-00254. Авторы благодарят ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества», а также криогенный отдел Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставленную возможность использования приборной базы, консультаций специалистов и поставки жидкого азота для масс-спектрометра.*

# Синтез и термодинамические свойства гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита $RE MgAl_{11}O_{19}$ ( $RE=La, Pr, Nd, Sm$ )

Гавричев К.С., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Хорошилов А.В.,  
Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Баженова И.А.

ИОНХ РАН, Москва  
e-mail: gavrigh@igic.ras.ru

В настоящее время гексаалюминаты магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита  $RE MgAl_{11}O_{19}$  рассматриваются как перспективные вещества для термобарьерных покрытий [1]. Данных о результатах измерения термодинамических свойств в литературе не найдено.

Синтез образцов гексаалюминатов, выполненный методами обратного осаждения (1), золь-гель (2), твердофазных реакций из оксидов (3) и из нитратов (4), позволил определить оптимальные методы получения и их параметры. Полученные образцы гексаалюминатов лантана, празеодима, неодима и самария были охарактеризованы методами РФА, РЭМ и EDX-спектроскопии.

Теплоемкость веществ была измерена методами релаксационной, адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии. Энтальпии образования были изучены методом дроп-калориметрии растворением в расплаве бората свинца  $2PbO \cdot B_2O_3$  при 1073 К.

На температурной зависимости теплоемкости изученных сложных оксидов не обнаружено выраженных аномалий, которые могли свидетельствовать о протекании структурных фазовых превращений.

По сглаженным значениям теплоемкости рассчитаны величины термодинамических функций (Таблица) и изменение энергии Гиббса образования из оксидов в области высоких температур.

**Таблица 1.** Термодинамические свойства гексаалюминатов магния-РЗЭ при температуре 298.15 К.

Вещество	$C_p$	S	H
	Дж/(К моль)	Дж/(К моль)	Дж/моль
$LaMgAl_{11}O_{19}$	518.59±0.36	383.88±0.16	70890±30
$PrMgAl_{11}O_{19}$	525.87±0.27	398.14±0.15	72308±30
$NdMgAl_{11}O_{19}$	528.64±0.34	408.04±0.24	73248±33
$SmMgAl_{11}O_{19}$	523.58±0.57	395.69±0.23	71930±48

Установлен характер изменения энтальпий образования гексаалюминатов магния-РЗЭ из оксидов  $\Delta_f H_{ox}$  (298.15 К), рассчитанных исходя из данных по растворению оксидов в расплаве бората свинца.

## Литература

1. Lu H. et al. *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 16273.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-13-00051 с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

# DFT расчет поверхностных реакций оксохлоридов молибдена и воды для процессов АСО $\text{MoO}_x$

Гаджимурадов С.Г.<sup>1</sup>, Сулейманов С.И.<sup>2</sup>, Абдулагатов И.М.<sup>1</sup>, Абдулагатов А.И.<sup>1</sup>

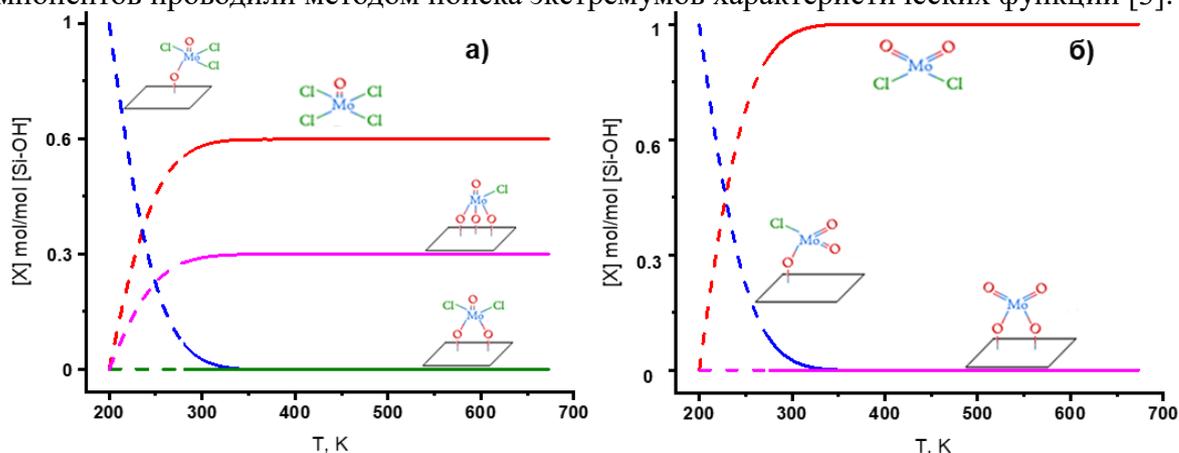
1 - Дагестанский Государственный Университет, Россия, 367000, Махачкала, ул. Магомета Гаджиева, 41

2 - Институт физики ДФИЦ РАН, Россия, 367015, Махачкала, ул. Магомеда Ярагского, 94  
e-mail: gadjimuradov.sadr1@gmail.com

Оксид молибдена (VI) ( $\text{MoO}_3$ ) один из технологически востребованных материалов. Тонкие пленки  $\text{MoO}_3$  находят применение в микроэлектронике, производстве литий-ионных аккумуляторов, электрохромных окон, катализаторов и газовых сенсоров и т.д. Изучение процесса получения тонких пленок  $\text{MoO}_3$  является актуальной задачей. Ранее атомно-слоевое осаждение (АСО) тонких пленок  $\text{MoO}_3$  было экспериментально исследовано с использованием  $\text{MoOCl}_4$  или  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [1,2].

В данной работе квантово-химические расчёты поверхностных реакций  $\text{MoOCl}_4$  и  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  с  $\text{H}_2\text{O}$  были использованы для оценки степени протекания реакций роста  $\text{MoO}_3$  на поверхности  $\beta$ -кristобалита ( $\text{SiO}_2$ ). Нами были выполнены сравнительные расчёты термодинамических потенциалов реакций и колебательных частот ИК-спектров молибденсодержащих структур  $-\text{O}-\text{MoOCl}_x(\text{OH})_{3-x}$  ( $x=1-3$ ) методом DFT/PBE/def2-TZVP, с использованием кластерных моделей поверхности  $\text{SiO}_2$  на основе сечения  $\langle 111 \rangle$  с параметрами  $\beta$ -кristобалита.

Прогнозирование равновесного химического состава смеси взаимодействующих компонентов проводили методом поиска экстремумов характеристических функций [3].



**Рисунок 1.** Рассчитанные кривые равновесного состава молибденсодержащих структур на поверхности  $\text{SiO}_2$ , полученных для: (а)  $\text{MoOCl}_4$  и (б)  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$

Рассчитанные кривые равновесного химического состава показали, что реакция с участием поверхностных  $\text{OH}$ -групп на  $\text{SiO}_2$  с  $\text{MoOCl}_4$  преимущественно протекают тридентатно, тогда как реакция с  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  термодинамически невыгодна с образованием представленных продуктов.

## Литература

1. Максумова А.М., Бодалев И.С., Абдулагатов И.М., Рабаданов М.Х., Абдулагатов А.И. ЖНХ. 2024. Т. 69(1). С. 110–119
2. Максумова А.М., Гаджимурадов С.Г., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И. Сб. тр. Кузнецовские чтения-2024. С. 80
3. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы. 2001. 296 с.

# Моделирование термического разложения резиновой крошки в реакторе с неподвижным слоем

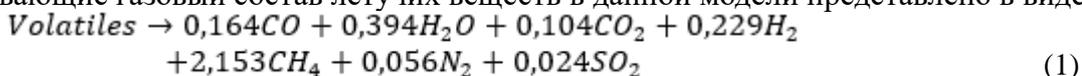
Гардер А.Д., Богомолов А.Р.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», Кемерово,  
Россия

e-mail: 212a03@kuzstu.ru

Пиролизом называют процесс термохимического распада органических соединений под воздействием высоких температур без доступа кислорода. Одним из основных преимуществ пиролиза в сравнении с традиционным сжиганием является то, что он позволяет получить более чистые и безопасные продукты из исходного и вторичного сырья без необходимости тонкого измельчения, что существенно снижает затраты энергии на подготовку к процессу. Кроме того, этот процесс является более экономичным и экологически безопасным, так как не требует использования большого количества энергии и не производит вредных выбросов в атмосферу таких как диоксид серы, оксид азота и оксид углерода. [1]

Работа посвящена численному моделированию процесса термического разложения резиновой крошки в цилиндрическом реакторе проточного типа периодического действия, выполненного в программе Ansys Fluent. Исследуемый процесс протекает в диапазоне температур 400-700 °С со скоростью разогрева до 10 °С в минуту с загрузкой 80 г твердого гранулированного материала в виде измельчённой фракции (до 3 мм) крупногабаритных шин карьерных автосамосвалов компании "Кузбассразрезуголь". При проведении этого процесса, сульфидные связи в каучуке и углеродные цепи разрываются образуя твердые и газообразные продукты, содержащие водород, метан, окись углерода, а также смеси ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и другие. [2] Уравнение описывающие газовый состав летучих веществ в данной модели представлено в виде:



Данная задача основана на двухпараметрической k-ε модели турбулентности и на подходе Эйлера – Лагранжа для описания движения и реагирования пористых частиц.

Результаты моделирования представляют собой профили температур, давлений и других параметров внутри пористой фракции, например, химический состав газообразной фазы, состоящей из летучих веществ, которые стремятся к согласованию с экспериментальными данными.

## Литература

1. Жежера, Н. И. Интенсификация газообмена в крошке изношенных шин при пиролизе переменным давлением / Н. И. Жежера. – Москва: Креативная экономика, 2011. – 176с;
2. Вилисов Н. Д., Конаков С.В., Макеева Т.С., Ушаков К.Ю. Процесс низкотемпературного пиролиза крупногабаритных шин // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции "Энергетика и энергосбережение: теория и практика", 8-10 декабря 2021 г, Кемерово, 2021 г.

# Рецепторные и термодинамические свойства нанокристаллических модификаций бета-циклодекстрина

Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А., Горбачук В.В.

*Казанский федеральный университет*

*e-mail: agatiatu@kpfu.ru*

Нативные циклодекстрины (ЦД) представляют собой класс циклических олигосахаридов, имеющих молекулярные полости. ЦД широко применяются в фармацевтике, пищевой промышленности, текстиле и косметике из-за их способности инкапсулировать различные гости в молекулярную полость. Наиболее широко используемым циклодекстрином является  $\beta$ -циклодекстрин (бЦД), на долю которого приходится около половины фармацевтических применений. Важным свойством циклодекстринов является их способность солюбилизовать плохо растворимые лекарственные средства, для чего необходима форма циклодекстрина с высокой скоростью растворения. Это проблема бЦД, который имеет относительно плохую растворимость и низкую скорость растворения в воде. Повышенной скорости растворения можно добиться, используя метастабильную полиморфную форму вещества. Таким образом, поиск высокоэнергетических полиморфных форм бЦД может иметь практическое значение.

Менее плотную колоночную полиморфную модификацию II бЦД приготовили путём вымывания полимера из псевдополиротаксана. Новую полиморфную модификацию III бЦД (плотноупакованную) получили посредством эндотермического перехода путем нагревания сухой коммерческой формы бЦД (полиморфная модификация I). Отсутствие химических изменений в бЦД при такой обработке было подтверждено его ИК-спектрами и рентгенограммами после гидратации.<sup>1</sup> Полиморфы II и III характеризуются различными кристаллическими упаковками, с другими кристаллографическими группами, чем у полиморфа I.

Измельчение полиморфов бЦД в шаровой мельнице приводит к образованию новых рентгеноаморфных модификаций, не описанных ранее. Показано, что данные модификации являются не истинно аморфными, а нанокристаллическими, соответствующими своим материнским кристаллам. Рецепторные и термодинамические свойства данных форм были изучены в настоящей работе.

## Литература

1. Gatiatulin A.K., Balakhontsev I.S., Talashmanova S.M., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V. *Chemistry*, 2024, 6, 51.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20024.*

# Монокристаллический $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$ : рост, термодинамические свойства, параметры фононного спектра

Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Мусихин А.Е., Трифонов В.А.,  
Назарова А.А., Гельфонд Н.В.

ИНХ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3  
e-mail: gel@niic.nsc.ru

Важнейшей проблемой ядерной физики и физики элементарных частиц является поиск безнейтринного двойного бета-распада ( $0\nu 2\beta$ -распада) атомных ядер. Для поиска распада  $0\nu 2\beta$  разрабатывается методика криогенных сцинтилляционных болометров. В связи с этим ведется активный поиск новых сцинтилляционных материалов. Наиболее перспективными в этом отношении сцинтилляторами являются монокристаллические двойные молибдаты щелочных металлов. Данная работа посвящена экспериментальному исследованию теплоёмкости монокристаллического  $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$  в интервале температур от 5 К до 300 К. На базе полученных данных были рассчитаны: плотность фононных состояний  $g(\omega)$ , характеристические температуры, связанные с моментами  $g(\omega)$ , энергия нулевых колебаний, изобарные и изохорные термодинамические функции.

Монокристаллы  $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$  были выращены низкоградиентным методом Чохральского на воздухе в установках с весовым контролем процесса роста [1]. Из полученного монокристалла были изготовлены образцы различных размеров для дальнейших исследований. Информацию о составе и содержании примесей получали методами атомно-эмиссионной спектроскопии («Гранд ИСП», ВМК Оптоэлектроника) масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Agilent 8800 ICP-MS/MS). Рентгеноструктурный анализ монокристалла проведен на дифрактометре Bruker DUO.

Данные о теплоёмкости  $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$  в интервале 5–300 К были получены методом вакуумной адиабатической калориметрии на установке [2]. Измерения теплоёмкости проводилось импульсным методом нагрева. Относительная стандартная неопределённость полученных экспериментальных значений теплоёмкости: 2% – ниже 20 К, 0.3% – в интервале от 20 К до 300 К. Аномалий, связанных с фазовыми переходами, в поведении теплоёмкости не обнаружено. Сглаженные значения теплоёмкости были использованы для расчёта энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

Данные о теплоёмкости использовались для расчёта плотности фононных состояний  $g(\omega)$   $\text{LiCsMo}_3\text{O}_{10}$ . Расчёт плотности фононных состояний проводился с использованием численного метода [3], который позволяет описывать форму  $g(\omega)$  с правильным соотношением числа колебательных мод на разных частотных интервалах. Используя результаты расчёта  $g(\omega)$  были вычислены характеристические температуры, связанные с моментами  $g(\omega)$ , энергия нулевых колебаний и изохорная теплоёмкость.

## Литература

1. Serebrennikova P.S., Komarov V.Y., Trifonov V.A., et. al. *J. Struct. Chem.*, 2024, 65(1), 169.
2. Bespyatov M.A. *J. Chem. Eng. Data*, 2020, 65, 5218.
3. Naumov V.N., Musikhin A.E. *Phys. B: Condens. Matter.*, 2015, 476, 41.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00405, <https://rscf.ru/project/24-19-00405/>.

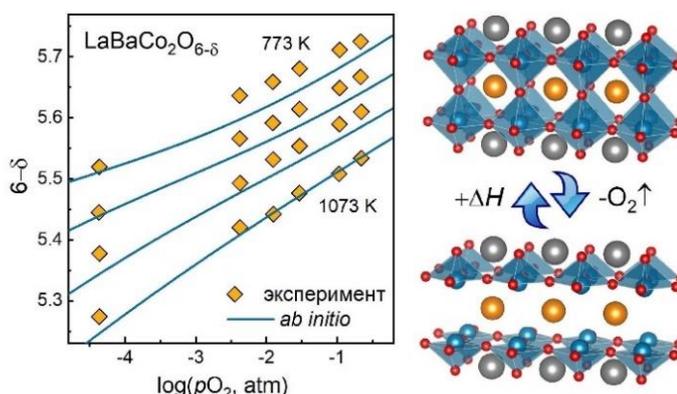
# Термодинамика дефектообразования в слоистых кобальтитах: комбинированный подход

Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю.

Институт Химии Твердого Тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: grobovoy.vanya@yandex.ru

Слоистые кобальтиты со структурой двойного перовскита вызывают значительный интерес в качестве материалов в устройствах хранения и преобразования энергии. Данные соединения обладают высокой смешанной проводимостью, каталитической активностью, широкой областью гомогенности по кислороду. Возможность тонкой модификации свойств двойных кобальтитов путем допирования позволяет получать материалы в широком спектре желаемых характеристик. Тем не менее, термодинамические свойства и химия дефектов двойных кобальтитов остаются предметом дискуссий. В настоящей работе был применен комбинированный подход, сочетающий расчеты из первых принципов по методу функционала электронной плотности (DFT) и расчеты в рамках квазигармонического приближения Дебая (QHDA). Были определены энергетические параметры процессов дефектообразования, получены температурные зависимости термодинамических свойств в ряду кобальтитов  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где R – редкоземельный элемент (РЗЭ). Литературные данные подтверждают, что вычисленные значения параметров элементарной ячейки, низкотемпературной теплоемкости и объемного расширения находятся в разумном согласии с экспериментом. Результаты расчета параметров дефектообразования были сопоставлены с результатами моделирования экспериментальных  $p(\text{O}_2)\text{--}T\text{--}\delta$  диаграмм с использованием численной подгонки. Установлено, что предложенная модель равновесия дефектов подтверждается независимым методом. Выявлено, что размер атома РЗЭ является ключевым фактором, влияющим на термодинамику дефектообразования. Как показано на **Рисунке 1**, комбинированный подход DFT-QHDA позволяет с неплохой точностью моделировать экспериментальные данные по кислородной нестехиометрии.



**Рисунок 1.** Содержание кислорода в  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  в зависимости от парциального давления кислорода в газовой среде совместно с результатами теоретического расчета.

Экспериментальные данные взяты из работы [1]. Справа проиллюстрирован процесс деинтеркаляции кислорода.

## Литература

1. Malyshkin D.A., Novikov A.Y., Tsvetkov D.S., Zuev A.Y. *Mater. Lett.*, 2018, 229, 324–326.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания для ИХТТ УрО РАН № 124020600008-5.

## Компьютерный дизайн галогенпроизводных ацетилацетона для атомно-слоевого травления

Дамыров У.М.<sup>1</sup>, Сулейманов С.И.<sup>2</sup>, Гаджимурадов С.Г.<sup>1</sup>, Абдулагатов И.М.<sup>1</sup>,  
Абдулагатов А.И.<sup>1</sup>

1 - Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

2 - Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: 05ru5688@mail.ru

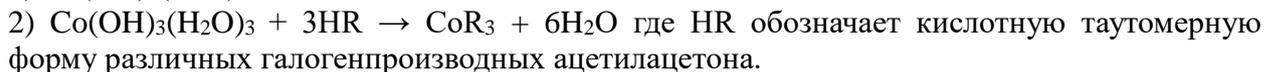
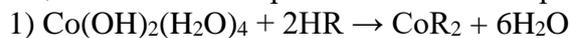
Одним из ключевых факторов, влияющих на эффективность атомно-слоевого травления, является выбор подходящих реагентов. В последние годы внимание исследователей привлекли галогенпроизводные ацетилацетона благодаря их высокой реакционной способности и возможности точного управления процессом травления [1].

Оксид кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  является одним из важных материалов, который продемонстрировал подходящую функциональность в качестве электродного материала в псевдоконденсаторах [2,3]. Кобальт также является потенциальным материалом межсоединений следующего поколения, а оксид кобальта может обеспечить путь для травления кобальта во время обработки полупроводников.

Мы провели квантово-химические расчёты молекулярных характеристик галогенпроизводных ацетилацетона для выбора подходящих реагентов и для оценки степени протекания реакций атомно-слоевого травления (АСТ) оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Так же мы оценили энергии Гиббса реакции травления оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  различными галогензамещенными ацетилацетонами, в результате которых получались летучие галогенпроизводные ацетилацетонаты кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в разных спиновых состояниях. Расчёты были выполнены методом DFT/PBE/def2-SVP, с использованием кластерных моделей  $\text{Co}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  и  $\text{Co}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Фторзамещенные соединения ацетилацетона демонстрируют лучшие результаты по многим показателям молекулярных характеристик.

Оценка полной энергии Гиббса была проведена по модельной реакции травления:



Проведенный анализ данных, позволяет сделать вывод о том, что образование в процессе реакции травления летучих комплексов кобальта (II) и (III) в низкоспиновом состоянии (НСС) энергетически более выгодно по сравнению с высокоспиновым состоянием (ВСС). Кроме того, фторзамещенные соединения ацетилацетона проявляют большую энергетическую выгоду в реакциях атомно-слоевого травления. В частности, они обладают более высокой летучестью.

### Литература

1. Partridge, J.L., Abdulagatov A.I., Sharma V., Murdzek J.A., Cavanagh A., George S.M. *Applied Surface Science*, 2023, 638, 157923
2. Gaikar P.S., Navale S.T., Jadhav V.V., Shinde P.V., Dubal D.P., Arjunwadkar P.R., Stadler F.J., Naushad M., Ghfar A.A., Mane R.S. *Electrochimica Acta*, 2017, 253, 151-162.
3. Chen S., Zhu J., Wang X. *Journal of Physical Chemistry*, 2010, 114(27), 11829-11834.

# Прогнозирование совместимости полимеров для полимерных электролитов полуэмпирическим квантовохимическим методом

Ежов Д.В., Гайдадин А.Н., Климов В.В.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

e-mail: diman36941@gmail.com

Оценка совместимости осуществлялась с помощью ПО для квантовохимического анализа HyperChem 8.0 в чистом рабочем поле программы, а также в периодическом боксе (Periodic Box) по знаку разницы между полной энергией полимерной пары и суммой полных энергий отдельных полимеров:

$$\Delta E = E_{\text{смеси}} - (E_a + E_b), \quad (1)$$

где  $E_{\text{смеси}}$  – полная энергия полимерной пары, ккал/моль,  $E_{a,b}$  – полные энергии отдельных полимеров а и b, ккал/моль. Предположение о совместимости полимеров делалось, когда  $\Delta E < 0$ , в противном случае предполагается несовместимость пары.

**Таблица 1.** Результаты оценки совместимости полимерных пар

ОЦЕНКА ИЗМ. ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ ПВДФ-ГБНК							
Соотношение полимеров		Епвдф	Егбнк	Есистемы	дельта E	Есистемы (бокс)	ΔЕбокс
ПВДФ	ГБНК	ккал/моль	ккал/моль*К	ккал/моль			
1	0				0		
2	1	-265430	-41097,4	-306530	-2,6	-306529	-1,6
1	1	-133067	-41097,4	-347304	-173140	-346929	-172764,6
1	2	-133067	-81491,5	-214558	0,5	-214561	-2,5
0	1				0		
ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ СКЭП-ПОЛИСТИРОЛ							
Соотношение полимеров		Ескэп	Епс	Есистемы	ΔE	Есистемы (бокс)	ΔЕбокс
СКЭП	Полистирол	ккал/моль	ккал/моль*К	ккал/моль			
1	0				0		
2	1	-69308,4	-49923,3	-119419	-187,3	-119430	-198,3
1	1	-35005,5	-25313,1	-60321,2	-2,6	-60319,2	-0,6
1	2	-17854,3	-25313,1	-43168,9	-1,5	-43168,8	-1,4
0	1				0		
ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛНОЙ ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ ПВДФ-ПОЛИСТИРОЛ							
Соотношение полимеров		Епвдф	Епс	Есистемы	ΔE	Есистемы (бокс)	ΔЕбокс
ПВДФ	Полистирол	ккал/моль	ккал/моль*К	ккал/моль			
1	0				0		
2	1	-212484	-25313,1	-237798	-0,9	-237797	0,1
1	1	-106594	-25313,1	-131910	-2,9	-131909	-1,9
1	2	-53648,2	-25313,1	-78963,1	-1,8	-78962,3	-1
0	1				0		

## Литература

1. Ярмоленко О.В. Полимерные электролиты для литиевых источников тока: современное состояние и перспективы развития: Альтернативная энергетика и экология, 2010, 3, 59-76.
2. Zhu Y.A. A trilayer poly(vinylidene fluoride)/polyborate/poly(vinylidene fluoride) gel polymer electrolyte with good performance for lithium ion batteries / Y. Zhu, S. Xiao, Y. Shi and other : *J. Mater. Chem.*, 2013, 26, 7790-7797.
3. Завидов О.В., Иванов И.Д., Ежов Д.В [и др.]. Химическая технология и техника : материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), 2023, Минск, 80(5), 54-57.

# Конструирование электронных и транспортных свойств реальных перовскитоподобных оксидов переходных металлов в приближении когерентного потенциала

Зайнуллина В.М.<sup>1,2</sup>, Коротин М.А.<sup>2</sup>, Кожевников В.Л.<sup>1</sup>

1 - ИХТТ УрО РАН, Россия, 620990, Екатеринбург, Первомайская ул., 91

2 - ИФМ им. М.Н. Михеева УрО РАН, Россия, 620108, Екатеринбург, С. Ковалевской ул., 18

e-mail: veronika@ihim.uran.ru

Недавно разработанный метод когерентного потенциала (coherent potential approximation, CPA) [1,2] позволяет существенно продвинуться в решении проблемы расчета электронных спектров разупорядоченных твердофазных соединений с сильными кулоновскими корреляциями. Метод базируется на сочетании теории эффективной среды, математического аппарата теории динамического среднего поля (dynamic mean field theory, DMFT) [3] и приближений теории функционала электронной плотности (density functional theory, DFT, DFT+U) [4,5].

Разработанная методология продемонстрирована на примере расчёта электронных свойств неупорядоченных перовскитоподобных оксидов переходных металлов (ПМ) и включает определение параметров внутриатомных кулоновских корреляций  $U(t2g)$  локализованных  $t2g$ -состояний ПМ. В качестве начального шага моделирования, производится выбор оптимальных значений параметра  $U(t2g)$  в кубических оксидах  $SrFeO_3$ ,  $SrMnO_3$  и  $SrCoO_3$  основанный на одновременном совпадении расчетных значений магнитных моментов, заселенностей  $3d$ -оболочки ПМ и энергий максимумов фотоэлектронных спектров поглощения и излучения с соответствующими экспериментальными данными. Далее, полученные «наилучшие» значения  $U(t2g)$  используются для определения параметров «эффективных атомов» и расчета характеристик глубоко-легированных оксидов  $Sr_{1-x-y}La_yFe_{1-z-v-w}Co_zMn_vAl_wO_{3-\delta}$  в широких диапазонах вариаций катионного состава, катионной и кислородной нестехиометрии.

В рамках предложенного подхода удалось с высокой точностью воспроизвести экспериментальные концентрационные зависимости электронных и магнитных характеристик нестехиометрических твердых растворов  $Sr_{1-x-y}La_yFe_{1-z-v-w}Co_zMn_vAl_wO_{3-\delta}$  со структурой кубического перовскита, идентифицировать составы, отличающиеся характером локализации и концентрацией электронных носителей, и имеющие перспективы применения в качестве электродных материалов электрохимических устройств [6,7].

## Литература

1. Коротин М., Скориков Н., Зайнуллина В., Курмаев Э., Лукоянов А., Анисимов В. Письма в ЖЭТФ, 2011, 94, 884.
2. Korotin M., Skorikov N., Anokhin A. Phys. B, 2017, 526, 14.
3. Metzner W., Vollhardt D. Phys. Rev. Lett., 1989, 62, 324.
4. Kohn W. Rev. Mod. Phys., 1999, 71, 1253.
5. Anisimov V., Solovyev V., Korotin M., Czyzik M., Sawatzky G. Phys. Rev. B, 1993, 48, 16929.
6. Зайнуллина В., Коротин М., Кожевников В. Письма в ЖЭТФ, 2023, 118, 39.
7. Zainullina V., Korotin M., Kozhevnikov V. J. Alloy. Compd., 2024, 971, 172660.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-19-00129).



## Исследование энтальпии сублимации L-валина

Каплин А.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Коробов М.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
e-mail: transf37rus@mail.ru

Аминокислоты – это органические соединения, содержащие одновременно карбоксильные и аминогруппы. В данной работе проводилось изучение процесса сублимации L-валина методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Биологическая роль данной алифатической аминокислоты очень велика, ввиду необходимости для мышечного метаболизма, регенерации тканей и т.д.

Исследование проводилось на масс-спектрометре МИ1201 в температурном диапазоне 359–404 К в режиме ионизации электронами. В масс-спектре (рис. 1) были обнаружены лишь осколочные ионы, наиболее интенсивным являлся ион с  $m/z = 72$ , образующийся при отрыве -COOH группы [1]. Энтальпия сублимации была определена из температурной зависимости давления (см. рис. 1) по методике П закона термодинамики и составила:  $130 \pm 3$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Пересчет на  $T = 298,15$  К производился по эмпирическому уравнению, предложенном Акри и Чикосом [2], а также по высокотемпературным составляющим энтальпии для L-валина в кристаллическом состоянии и состоянии идеального газа. В результате  $\Delta_{\text{sub}}H^\circ(298)$  рассчитанная по методу [2] составила  $133 \pm 4$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а при помощи термодинамических функций –  $133 \pm 3$  кДж·моль<sup>-1</sup>, что свидетельствует о хорошей надежности аддитивного метода Акри и Чикоса. Полученная величина существенно ниже, найденной Свеком и Клайдом [3] ( $163 \pm 1$  кДж·моль<sup>-1</sup>), что объясняется недостаточно широким экспериментальным интервалом температур (всего 18 К) в упомянутой работе.

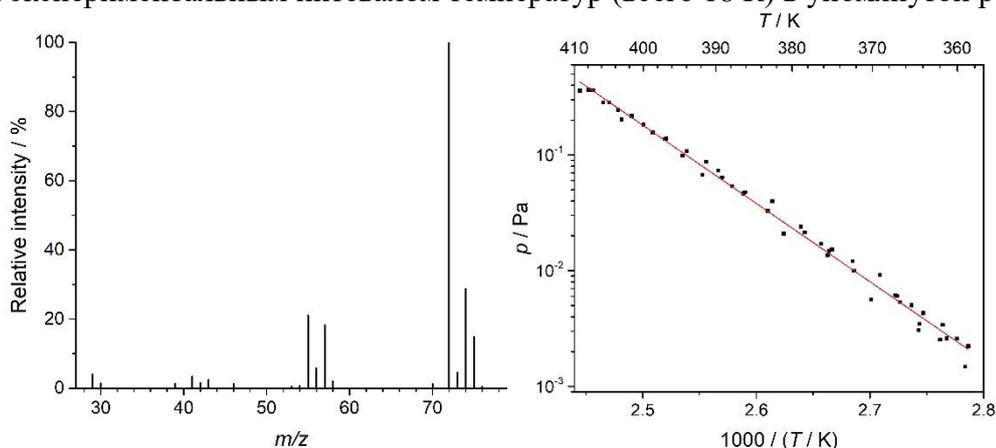


Рисунок 1. Масс-спектр и температурная зависимость давления L-валина

### Литература:

1. Junk G., Svec H. The Mass Spectra of the  $\alpha$ -Amino Acids // J. Am. Chem. Soc. 1963. 85(7). 839.
2. Acree W., Chickos J.S. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010. 39. 043101.
3. Svec H.J., Clyde D.D. Vapor Pressures of Some  $\alpha$ -Amino Acids // J. Chem. Eng. Data 1965. 10(2). 151.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (Проект № FZZW-2023-0010).

# Использование машинного обучения для поиска катодных материалов литий-воздушных аккумуляторов среди одинарных и двойных 2D фаз MXenes с улучшенными электрохимическими характеристиками

Киреева Н.В., Цивадзе А.Ю.

ИФХЭ РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31

e-mail: kireeva@phych.ac.ru

Аккумуляторы металл-воздух являются объектом постоянно растущего интереса, поскольку рассматриваются как новая «лидирующая» технология среди наиболее перспективных решений для электрохимического хранения энергии. Li-O<sub>2</sub> с апротонным электролитом впервые были описаны в работе Абрахама и др. [1], в то время как первая водная система, где был предложен этот механизм, была описана еще раньше Литтауэром и Цаем [2]. Прогнозируемая плотность энергии литий-воздушных аккумуляторов, рассматриваемых в данной работе, превышает показатели современных литий-ионных аккумуляторов более чем в три раза [3]. В данной работе мы рассматриваем характеристики, 2D слоистых фаз MXenes, характеризующихся высокой удельной поверхностью с многочисленными активными реакционными центрами, механической прочностью, разнообразными функциональными характеристиками и перспективами масштабируемости их производства. Формирование фаз сложного состава и структуры, сопровождающих электрохимически-индуцированные эффекты псевдоморфизма [4] интерфейса, позволяет сделать вывод о необходимости рассмотрения процессов, происходящих на интерфейсах катодов литий-воздушных аккумуляторов, в прямой зависимости от используемого материала катода. Модель Прандтля-Томсона [5] (Френкеля-Конторовой [6]) была использована для объяснения феноменов, связанных с процессами, протекающими на интерфейсах. Методы машинного обучения были задействованы в разработке моделей для (i) MXenes, где методами машинного обучения были получены электрохимические фазовые диаграммы, диаграммы Пурбэ, определяющие окно стабильности для фаз определенного состава с определяемыми условиями синтеза терминальными функциональными группами, в зависимости от pH и U<sub>she</sub> для одинарных и двойных Mxene фаз и (ii) эластомеханических характеристик MAX фаз, предшественников Mxene фаз, для оценки соразмерности интерфейса катодных материалов MXene и фаз, образующихся на поверхности материала в результате протекания электрохимических реакций, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а также перспектив использования в сочетании с материалами твердых электролитов различных семейств для использования в полностью твердотельных литий-воздушных аккумуляторах. Полученные модели показали высокую предсказательную эффективность, что свидетельствует о возможности их использования для рационального скрининга новых фаз с заданными функциональными характеристиками. Найдены соединения-кандидаты, относящиеся к двойным Mxene фазам, предположительно обладающие улучшенными характеристиками по отношению к реакциям окисления.

## Литература

1. Abraham, K. M. J. *Electrochem. Soc.*, 1996, 143 (1), 1.
2. Littauer, E.L. and Tsai, K.. *J. Electrochem. Soc.*, 1976, 123 (6), 771.
3. Kang, J.H. *ACS Nano*, 2020, 14 (11), 14549.
4. Bruinsma, R. and Zangwill, A. *J. Physique*, 1986, 47, 2055.
5. Prandtl, L. *Z. angew. Math.Mech.*, 1928, 8 (2), 85.
6. Frenkel, J.I. and Kontorova T.I. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1938, 8, 1340.

# Установление взаимосвязи между составом химических соединений, отрицательным коэффициентом термического расширения и величиной ионной проводимости в твердооксидных соединениях с общей структурной формулой $A_2M_3O_{12}$ и силикатах с использованием методов машинного обучения

Киреева Н.В., Цивадзе А.Ю.

ИФХЭ РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр-т., 31

e-mail: kireeva@phych.ea.ru

Физика и химия процессов, лежащие в основах свойств материалов, являются общепризнанной целью междисциплинарной науки. Коллективные колебания атомов - явление, являющееся общим для различных функциональных характеристик материалов. Из классической термодинамики известно, что энтропия изолированной системы никогда не уменьшается. На практике это означает необратимость диффузионных процессов. Анри Пуанкаре и Эрнст Цермело [1, 2] постулировали, что для систем специального типа, а именно изолированных эргодических систем, при наличии наложенных ограничений должен наблюдаться эффект обратимости. Людвиг Больцман и Мариан Смолуховский направили этот энтузиазм, ограничив область классической термодинамики фразой, что «нужно жить так долго», чтобы наблюдать такую данную обратимость в макроскопических системах [3, 4]. Неорганические кристаллические системы - это объекты с конечным и обычно очень ограниченным числом и типом атомов в элементарной ячейке, в которых могут происходить обратимые фазовые переходы.

В данной работе исследуются несколько объектов: (i) представители семейства оксидов  $A_2M_3O_{12}$ , к которым относятся соединения с фазовыми переходами от моноклинной к орторомбической симметрии, со структурами, характеризующимися положительным или отрицательным тепловым расширением и с ионной проводимостью со сложным механизмом, зависящим от типа структуры, являющимся функцией состава, (ii) соединения семейства силикатов, представители которых проявляют оба этих функциональных свойства, и (iii) катодные материалы  $TaVO_5$ , чтобы проиллюстрировать потенциал поиска баланса характеристик в одном типе структуры. Для отрицательного теплового расширения общими характеристиками структуры являются ограниченное число атомов в элементарной ячейке, наличие пустот в кристаллической решетке, образованной катионами в высоких степенях окисления, а также низкие координационные числа (КЧ), что делает возможным фазовые переходы в результате гибкости каркаса и поперечного теплового движения мостикового атома кислорода в связи М-О-М. Привлекая к описанию данных дескрипторы, отражающие эти характеристики, и используя методы машинного обучения возможно с достаточной точностью прогнозировать и выявлять факторы, определяющие баланс функциональных характеристик, что и было показано в данном исследовании. Была проведена регуляризация согласованности данных посредством использования диффузионных вероятностных моделей.

## Литература

1. Poincare, H. *Acta Math.*, 1890, 13, 1.
2. Zermelo, E. *Ann. Physik*, 1896, 57, 485
3. Boltzmann, L. *Ann. Physik*, 1896, 57, 773
4. von Smoluchowski, M. *Physik. Z.*, 1912, 13, 1069.

## Структура полищелочных оксидных расплавов: эксперимент и модель

Королева О.Н.

*Институт минералогии УрО РАН*

*e-mail: olgankoroleva@gmail.com*

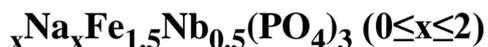
Считается, что полищелочной эффект, выражающийся в нелинейной зависимости физико-химических свойств от состава, связан либо со взаимодействием различных ионов между собой, либо с изменениями локальной структуры стекла с последующей релаксацией ионных участков. Для исследования структуры трех- и четырехкомпонентных стекол и расплавов полищелочных составов применялись методы спектроскопии комбинационного рассеяния и физико-химического моделирования.

Для полищелочной силикатной системы состава  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  с равными содержаниями катионов-модификаторов было отмечено, что содержания  $Q^3(\text{Li})$  и  $Q^3(\text{K})$  становятся равными при концентрации оксида лития около 15 мол. % в стекле, тогда как соотношение цепочечных структурных единиц, связанных с различными типами катионов  $Q^2(\text{Li})/Q^2(\text{K})$  далеко от единицы и различается более чем в три раза в стекле данного состава. Из результатов моделирования следует отклонение свойств полищелочного стекла от аддитивности. В том числе было замечено, что частицы  $Q^3$  способны взаимодействовать с катионами-модификаторами в стеклообразующем расплаве при более низких температурах, чем  $T_g$  бинарных калиево- и литиво-силикатных стекол. Влияние температуры на полищелочной эффект был оценен из сопоставления структуры расплава и стекла трехкомпонентной системы  $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . Проведен расчет структуры полищелочного расплава ди- и метасиликатного составов, рассчитаны распределения структурных единиц и оценено влияние температуры на отклонение от аддитивности.

Было обнаружено, что нестатистическое распределение щелочных катионов между кремниево-кислородными структурными единицами является причиной образования различных по размеру и характеристикам проводящих каналов в сетке стекла. Полученная из результатов моделирования интерпретация полищелочного эффекта позволяет объяснить экстремумы функции ионной проводимости и других динамических свойств. Также было показано, что отклонение от аддитивности зависимости концентрации структурных единиц от соотношения различных катионов-модификаторов при их смешении является свидетельством того, что температура стеклования будет отклоняться от линейной корреляции с составом, как другие свойства, связанные со структурной релаксацией. Полученные расчетные данные сопоставимы с результатами прямых исследований структуры стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Кроме того, результаты моделирования коррелируют с данными из литературных источников и позволяют объяснить отклонения физико-химических свойств полищелочных стекол от линейной зависимости.

*Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 22-17-20005).*

## Структурные и термохимические исследования твердых растворов $K_{2-x}Na_xFe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ ( $0 \leq x \leq 2$ )



Корытцева А.К.<sup>1</sup>, Князев А.В.<sup>1</sup>, Баженова И.А.<sup>2</sup>, Хван А.В.<sup>2</sup>

1 - ННГУ им.Н.И.Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

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

e-mail: koak@chem.unn.ru

Среди неорганических фосфатов каркасного  $[T_2(PO_4)_3]^{n-}$  строения (где Т-элементы в степенях окисления от +1 до +5, n-заряд каркаса) наиболее распространен структурный тип  $NaZr_2(PO_4)_3$  (NZP или NASICON). Гетеровалентные замещения в Т-позициях каркасов приводят к возможности образования широкого спектра фосфатов, причем в зависимости от природы Т-катионов и катионов-компенсаторов заряда каркаса могут реализоваться и другие структурные типы, в частности, лангбейнита, вольфрамата скандия. В данной работе изучаются твердые растворы  $K_{2-x}Na_xFe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) с целью нахождения границ существования структурных типов лангбейнита и NZP, определения энергетики смешения. Объекты исследования могут найти применение в качестве катодов для Na-ионных аккумуляторов. Данная работа расширяет сведения об изоморфизме щелочных катионов в каркасных структурах, показывая пути возможного изменения свойств в изучаемом ряду.

Твердые растворы  $K_{2-x}Na_xFe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$  (шаг  $x=0.2$ ) получены твердофазным способом. Смеси стехиометрических количеств  $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Nb_2O_5$   $NH_4H_2PO_4$  подвергали ступенчатому изотермическому отжигу при температурах 450, 600, 800, 900°C, чередуя с диспергированием. Полученные порошки были охарактеризованы рентгеноспектральным микроанализом и рентгенофазовым анализом. Уточнение структуры проведено методом Ритвельда по данным порошковой рентгенографии. Установлено, что в интервале  $0 \leq x \leq 1$  кристаллизуются фазы, изоструктурные минералу лангбейниту ( $K_2Mg_2(SO_4)_3$ , пр.гр. P2<sub>1</sub>3), в интервале  $1.8 \leq x \leq 2$  кристаллизуются фазы, изоструктурные  $NaZr_2(PO_4)_3$  (пр.гр. R3-с). Для определения стандартных энтальпий образования использовали метод высокотемпературной расплавной калориметрии. Энтальпии сброса-растворения измерены в расплаве молибдата натрия ( $3Na_2O \cdot 4MoO_3$ ) при 800 °C с помощью изопериболического дифференциального калориметра типа Тиана-Кальве. Стандартные энтальпии образования из элементов и оксидов ( $\Delta_f H^0$ ) при 298.15 К были рассчитаны по термохимическим циклам, включающим измеренные энтальпии сброса-растворения и литературные данные. Энтальпии смешения рассчитаны по уравнению:  $(1-x) K_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3 + x Na_2Fe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3 \rightarrow K_{2-x}Na_xFe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ). Тенденции изменения полученных энергетических характеристик обсуждаются в соответствии со структурными эволюциями в указанном интервале составов твердых растворов.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (базовая часть государственного задания, проект № FSWR-2023-0025) и программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».*

# Влияние диаметра и хиральности углеродных нанотрубок на формирование одно- или многослойного покрытия их поверхности фталоцианинами металлов

Краснов П.О.<sup>1</sup>, Иванова В.Н.<sup>2</sup>, Клямер Д.Д.<sup>2</sup>, Басова Т.В.<sup>2</sup>

*1 - Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

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

*e-mail: kro1980@gmail.com*

Гибридные соединения углеродных нанотрубок (УНТ) с фталоцианинами металлов на поверхности рассматриваются в качестве перспективных материалов для разработки газовых сенсоров [1-3]. При выполнении квантово-химических расчётов, сопутствующих данным исследованиям, обычно рассматривается однослойное покрытие УНТ указанными макроциклами. В действительности, вопрос о том, какое (одно- или многослойное) покрытие образуется на поверхности углеродных нанотрубок, остаётся открытым.

Посредством проведения квантово-химических вычислений методом DFTB [4,5] с использованием параметров межатомного взаимодействия ЗОВ [6,7] и коррекции дисперсионного взаимодействия DFT-D3 [8,9] различного расположения молекул фталоцианина цинка (ZnPc) на поверхностях УНТ( $n,0$ ) и УНТ( $m,m$ ) (Рисунок 1), где  $n = 7-12$ ,  $m = 5-10$ , мы показали, что формирование однослойного покрытия зависит от диаметра и хиральности углеродных нанотрубок. До значений  $n = 9$  и  $m = 7$  энергетически выгодным является расположение макроциклов в одном слое. При больших значениях  $n$  и  $m$  более выгодным является многослойное покрытие углеродных нанотрубок фталоцианинами. Помимо энергетических параметров взаимодействия ZnPc с УНТ в рамках теории QTAIM проведён анализ его электронных параметров.



**Рисунок 1.** Строение суперячейки УНТ(10,0), состоящей из 8-и элементарных ячеек вдоль направления периодичности углеродной нанотрубки, с различным расположением двух молекул фталоцианина цинка на поверхности

## Литература

1. Ivanova V., et al. Sens. Actuators, B, 2024, 398, 134733.
2. Ivanova V., et al. Sens. Actuators, B, 2023, 375, 132843.
3. Krasnov P., et al. Chemosensors, 2022, 10(11), 479.
4. Elstner M., et al. Phys. Rev. B, 1998, 58(11), 7260.
5. Hourahine B., et al. J. Chem. Phys., 2020, 152(12), 124101.
6. Lu X., et al. J. Phys. Chem. B, 2015, 119(3), 1062.
7. Gaus M., et al. J. Chem. Theory Comput., 2013, 9(1), 338.
8. Grimme S., et al. J. Comput. Chem., 2011, 32(7), 1456.
9. Grimme S., et al. J. Chem. Phys., 2010, 132(15), 154104.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FSRZ-2023-0006.*

## **Формат данных для сбора термофизических и термохимических свойств материалов**

Кузовчиков С.В., Хван А.В., Успенская И.А.

*МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3  
e-mail: kuz.sema@gmail.com*

На данный момент активно ведется работа, связанная с разработкой единого стандарта для электронного представления данных, полученных в ходе экспериментального определения термохимических и термофизических свойств материалов. На данный момент существует различные проекты, использующие электронные базы данных, такие как COSTAT, ELDATA, ThermoML, однако все они обладают своим рядом ограничений в применении и доступности для конечного пользователя из-за разного уровня развития компьютерных технологий на момент разработки формата.

Выбор формата содержания файлов, а также файловой структуры, определяется на основании различных критериев. В числе таких критериев следует отметить читаемость текстового файла человеком, доступность ПО для редактирования и просмотра файлового формата, а также легкость создания ПО для импорта представленных данных в современные СУБД. Возможность прочтения файла с использованием текстового редактора упрощает редактору и рецензенту оценку полноты и согласованности данных, а также облегчает отслеживание изменений в различных версиях файлов. Широкая распространенность ПО для редактирования этого файлового формата значительно снижает порог входа для использования формата ввиду отсутствия необходимости обучения сотрудников новым программным продуктам. Наличие схемы (в смысле схемы базы данных) позволяет создание автоматических валидаторов соответствия файлов требуемому файловому формату.

В данной работе представлен современный подход к созданию формата передачи данных, основанном на системе из нескольких файлов формата CSV. Формат представляет собой систему правил для названий файлов и названий колонок табличных данных в них с описанием допустимых в рамках формата значений ячеек. Формат адаптирован под сбор термохимических и термофизических свойств данных, таких как данные фазовых диаграмм, данных кристаллической структуры, а также данные различных типов калориметрии. Представленный формат предполагает возможность расширения для представления иных типов свойств в едином виде. Также в рамках работы рассматриваются рекомендации по внедрению использования файлового формата в процесс рецензирования при рассмотрении статей в научные журналы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-13-00138.*

## Оценка погрешностей моделирования температурных зависимостей теплоемкости и стандартных термодинамических потенциалов с использованием методов машинного обучения

Кузовчиков С.В.<sup>1,2</sup>, Хван А.В.<sup>1</sup>, Нежурина М.И.<sup>2</sup>

1 - МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3

2 - МШ ИБС НИТУ МИСИС, Россия, 119017, Москва, Малый Толмачевский пер., дом 8/11, стр. 3

e-mail: kuz.sema@gmail.com

Измерение температурной зависимости теплоемкости материалов необходимо для расчета энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, которое можно получить путем применения соответствующих формул для интегрирования. Однако экспериментальные данные представляют собой конечное количество значений теплоемкости при фиксированных значениях температур. Для численного интегрирования выборки данных может быть недостаточно, в связи с чем появляется необходимость выбора правильного метода интерполяции и экстраполяции этих данных, а также проблема выбора объединения противоречащих данных из различных литературных источников или при различных методах и температурных интервалах измерения.

Наиболее популярным методом решения проблемы поиска интегрируемой зависимости теплоемкости является подбор параметров физических моделей теплоемкости – параметрических выражений зависимости от температуры, основанных на физических теориях теплоемкости. Среди наиболее популярных моделей можно выделить расширенную модель Эйнштейна, использующуюся в базах данных CALPHAD 3 поколения, а также модель Воронина, использующую линейную комбинацию нескольких функций Эйнштейна. Преимуществом этих моделей является возможность представления результатов моделирования в аналитическом виде, легко интерпретируемый смысл значения параметров, а также физическая корректность экстраполяции и интерполяции экспериментальных данных теплоемкости. Возможность представить зависимости в аналитическом виде также позволяет однозначно получить выражения для энтальпийного инкремента и энтропии.

В данной работе рассматриваются методы подбора оптимальных значений параметров температурных зависимостей теплоемкости, альтернативные нелинейной регрессии по методу наименьших квадратов. Предполагается, что метод наименьших квадратов в некоторых случаях дает смещенные оценки параметров, а также предоставляет завышенные значения предсказательных доверительных интервалов. Для решения этой проблемы рассматриваются методы вероятностного программирования и машинного обучения, такие как Байесовское моделирование с использованием метода Монте-Карло с цепями Маркова, иерархические Байесовские модели и регрессия Гауссовского процесса. Представлены основные результаты применения этих методик к моделированию теплоемкости, а также предсказательных доверительных интервалов как самой теплоемкости, так и термодинамических величин, рассчитываемых на ее основе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ 121031300039-1), МГУ имени М.В. Ломоносова.*

# Влияние размерных эффектов на свойства металлических наночастиц: исследование методом DFT

Лалетина С.С.<sup>1,2</sup>, Юданов И.В.<sup>2,3</sup>

1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярский научный центр СО РАН

2 - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

3 - Институт твердого тела и механохимии СО РАН

e-mail: shkulepo@rambler.ru

Для рационального проектирования наноразмерных катализаторов с улучшенными каталитическими свойствами необходимо понимать, как размер и форма металлических наночастиц (НЧ) влияет на их свойства, в том числе химическую активность [1,2].

С помощью метода DFT изучена размерная зависимость адсорбции СО в качестве молекулы-зонда на кластерах Pt<sub>n</sub> (n=38-405 атомов). Результаты расчетов свидетельствуют о том, что для НЧ платины менее 100 атомов (~1,2 нм) происходит переход к более высокой адсорбционной активности по сравнению с монокристаллом (рис. 1). Для сравнения у Pd данный переход наблюдается раньше, в районе ~50-100 атомов. Для описания структурных эффектов, связанных с низкокоординированными центрами на краях и вершинах частиц, использовалась концепция обобщенных координационных чисел, учитывающая вторую координационную сферу [2]. В данном исследовании мы расширили изучение размерных эффектов и решеточного сжатия на поглощение водорода, углерода и кислорода на гранях (111) наночастиц Pd. Рассчитанные энергии адсорбции коррелируют с межатомным расстоянием в октаэдрических полостях Pd<sub>n</sub>, которое зависит от сжатия НЧ. Для атома Н данный эффект выражен слабее из-за меньших размеров атома. Далее было изучено влияние размера и структуры на наночастицы Pt на примере дегидрирования метанола как модельной поверхностной реакции [3]. Влияние морфологии кластера проявляется в более высоких энергиях адсорбции промежуточных продуктов СОН<sub>x</sub> на вершинах и краях модельных наночастиц по сравнению с плотно упакованными террасами. Более того, благодаря размерному эффекту адсорбционные участки НЧ Pt<sub>79</sub> (диаметр 1,2 нм) проявляют значительно большую адсорбционную активность, по сравнению с аналогичными областями Pt<sub>201</sub> (1,7 нм). Таким образом, частицы с размером около 1 нм оказываются более активными вследствие сочетания двух эффектов: (i) более высокой доли низкокоординированных адсорбционных участков на поверхности и (ii) более высокой активности этих участков по сравнению с частицами с размером около 2 нм.

## Литература

1. Yudanov I.V., Genest A., Schauer mann S., Freund H.J., & Rösch N. *Nano Lett.*, 2012, 12(4), 2134.
2. Laletina S.S., Mamatkulov M., Shor E.A., Kaichev V.V., Genest A., Yudanov I.V., & Rösch N. *J. Phys. Chem. C.*, 2017, 121(32), 17371.
3. Laletina S.S., Mamatkulov M., Shor A. M., Shor E. A., Kaichev V. V., & Yudanov I. V. *Nanoscale*, 2022, 14, 4145.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта по фундаментальным исследованиям (FWES-2021-0012) ИХХТ СО РАН и (FWUR-2024-0032) ИК СО РАН. За предоставленные вычислительные мощности благодарим Сибирский суперкомпьютерный центр и Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН.

## Термоэлектрические и термодинамические свойства перовскитоподобных манганитов на основе $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$

Леонидов И.А., Константинова Е.И., Литвинов В.А., Коряков А.Д.,

Рыжков М.А.

*ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*e-mail: i.a.leonidov@urfu.ru*

Термоэлектрические устройства позволяют преобразовывать тепло непосредственно в электрическую энергию. Это делает применение термоэлектриков особенно выгодным, когда значительная часть полезной энергии рассеивается. В докладе рассмотрены различные классы химических соединений, которые служат основой для создания термоэлектриков. Особое внимание уделено задачам, связанным с установлением корреляций состава и кристаллической структуры с процессами образования и транспорта носителей заряда в сложных нестехиометрических оксидах со структурой перовскита на основе манганита  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , легирование которого ионами с более высокими зарядами, чем у ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ , позволяет получить оксиды с проводимостью n-типа и высокой термоэлектрической добротностью.

Представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств новых манганитов  $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ;  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Lu}$ ). Изучены особенности их кристаллической структуры. Проведено изучение электропроводности, термоЭДС, теплопроводности и нестехиометрии по кислороду в зависимости от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе и концентрации ионов  $\text{Ln}^{3+}$ . В результате теоретического статистико-термодинамического анализа процессов дефектообразования в исследуемых манганитах предложена модель, учитывающая обмен кислородом с газовой фазой и диспропорционирование ионов марганца. Определены константы равновесия и значения стандартных энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, позволившие точно описать  $p\text{O}_2 - T - \delta$  диаграммы и рассчитать концентрации ионов марганца с различными зарядами, термоЭДС и электропроводность.

Установлено, что легирование ионами  $\text{Ln}^{3+}$  приводит к увеличению абсолютных значений энтальпии реакции окисления, которое, в свою очередь, сопровождается уменьшением кислородной нестехиометрии. Измерения электропроводности и термоЭДС показывают, что образование ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , вызванное введением ионов РЗЭ и повышением температуры, значительно увеличивает электропроводность при сохранении высоких значений термоЭДС [6]. Установлен прыжковый механизм переноса электронов и оценены их подвижности. На основе результатов измерений электропроводности, термоЭДС и теплопроводности рассчитана термоэлектрическая добротность. Для ряда составов манганитов  $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  в широком диапазоне температуры значения этого параметра выше или на уровне лучших характеристик известных термоэлектрических материалов этого класса.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 22-13-00343.*

## Твердые растворы перовскитоподобных галогенидов свинца: энтальпии и энтропии смешения

Мазурин М.О., Цветков Д.С., Серeda В.В., Малышкин Д.А., Иванов И.Л.,  
Зуев А.Ю.

*УрФУ, Екатеринбург, Россия  
e-mail: maksim.mazurin@urfu.ru*

Тернарные галогениды свинца с общей формулой  $APbX_3$  (где  $A = Cs^+$ ,  $CH_3NH_3^+$ ,  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ), кристаллизующиеся в структуре перовскита представляют собой сравнительно обширный класс соединений, потенциально применимых в различных областях науки и техники. Одной из главных проблем, присущих веществам этого класса, является сравнительно быстрая деградация данных галогенидов в реальных условиях, что препятствует их повсеместному внедрению в реальную практику. Твердые растворы перовскитоподобных галогенидов проявляют менее выраженную деградацию в аналогичных условиях, по сравнению с индивидуальными соединениями. Иными словами, замещение ионов перовскитного каркаса приводит к наблюдаемой кажущейся стабилизации материала. Однако на сегодняшний день остается не вполне неясным, какую природу данная «стабилизация» имеет — термодинамическую или кинетическую. Для ответа на этот вопрос крайне важным является получение надежных экспериментальных термодинамических характеристик как индивидуальных соединений, так и твердых растворов.

Данная работа посвящена получению и анализу экспериментальных термодинамических характеристик твердых растворов замещения перовскитоподобных галогенидов в рядах  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  и  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$ . В докладе представлены теплоты растворения индивидуальных соединений и твердых растворов, полученные методом калориметрии растворения, приведены результаты расчетов и анализа концентрационных зависимостей энтальпии смешения, показано значительное различие в поведении данных зависимостей. Для системы твердых растворов, содержащих ионы метиламмония —  $CH_3NH_3Pb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  — зависимость энтальпии смешения положительна во всем диапазоне концентраций и по всей видимости имеет сложный немонотонный характер. Напротив, для системы  $CsPb(Cl_{1-x}Br_x)_3$  энтальпия смешения во всем диапазоне концентраций представляет собой небольшую величину вблизи нуля. Также в работе представлены результаты оценки температур Дебая для твердых растворов и индивидуальных соединений по результатам рентгеноструктурного анализа, приведены оцененные концентрационные зависимости колебательной энтропии смешения для данных систем. Рассчитаны концентрационные зависимости энергии Гиббса образования данных твердых растворов, согласно которым обе системы твердых растворов являются термодинамически устойчивыми в стандартных условиях при комнатной температуре.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №24-23-00492.*

# Термоионная эмиссия ионной жидкости (1-гексил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имида)

Милькина Л.В., Моталов В.Б., Дунаев А.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия  
e-mail: luiza.milkina.2018@gmail.com

Ионные жидкости (ИЖ) – органические вещества, состоящие из ионов. Достоинством ИЖ является возможность применения в качестве «зелёных» растворителей, электролитов в аккумуляторах, солнечных батареях и т.д. Для их успешного использования требуются сведения о термодинамике ионов в ИЖ.

Объектом исследования в данной работе была выбрана ИЖ НМImNtf<sub>2</sub> (1-гексил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид) ввиду того, что ранее нами проводилось исследование предыдущего члена ряда ВМImNtf<sub>2</sub>. Эксперименты проводились методом высокой температурной масс-спектрометрии на серийном магнитном масс-спектрометре МИ1201, переоборудованном для термодинамических исследований. Использовалась молибденовая ячейка Кнудсена соотношением площади испарения и эффузии ~400.

В интервале температур 530-590 К были обнаружены ионы С<sup>+</sup>, С<sub>2</sub>А<sup>+</sup>, А<sup>-</sup>, СА<sub>2</sub><sup>-</sup>, где С – катион, а А – анион. Наиболее интенсивным катионом оказался С<sub>2</sub>А<sup>+</sup>, а анионом – А<sup>-</sup>, что хорошо согласуется с результатами исследования ВМImNtf<sub>2</sub>. Масс-спектрометрическим методом впервые определены давления катионов и анионов, которые в сочетании с литературными данными по давлению ионных пар позволили рассчитать энтальпию реакции их диссоциации. Расчёты проводились по методике II и III закона термодинамики. Результаты расчёта приведены в таблице.

**Таблица.** Экспериментальные энтальпии реакции диссоциации нейтральных ионных пар (в кДж/моль)

II закон			III закон	
$\Delta T$	$T_{cp}$	$\Delta_r H^\circ(T)$	$\Delta_r H^\circ(298.15)$	$\Delta_r H^\circ(298.15)$
530-590	559	343±11	339±11	329±14

Анализ таблицы показывает, что величины, определённые по методикам II и III закона хорошо согласуются в пределах приведённых погрешностей. Энтальпия образования в состоянии идеального газа отсутствует в литературе, однако имеются сведения об энтальпиях образования для ЕМImNtf<sub>2</sub> и ВМImNtf<sub>2</sub>. Ранее было установлено, что энтальпия образования линейно зависит от длины боковой цепи, что позволяет рассчитать энтальпию образования для НМImNtf<sub>2</sub>. Она составила –1083 кДж/моль, что в совокупности с энтальпиями образования катиона и аниона даёт энтальпию диссоциации 335 кДж/моль. Эта величина лежит между величинами, полученными по методике II и III закона термодинамики, что подтверждает их надёжность.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (Проект № FZZW-2023-0010)*

# Межатомные потенциалы модифицированного метода внедренных атомов для бинарных сплавов Fe-V и Cr-V и высокоэнтропийного сплава FeCoNiCrTiV

Михайлов Д.В.<sup>1</sup>, Остовари Могаддам А.<sup>1</sup>, Ферейдоннежад Р.<sup>1</sup>, Моаддели М.<sup>2</sup>, Трофимов Е.А.<sup>1</sup>

1 - ЮУрГУ(НИУ), Челябинск, Россия

2 - Ширазский Университет, Шираз, Иран

e-mail: a\_b\_c81@mail.ru

Ванадий является важнейшим легирующим элементом сталей, титановых и никелевых сплавов, а также важным компонентом высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), который обычно способствует измельчению зерна, дисперсионному упрочнению и коррозионной стойкости [1, 2].

Исследование свойств материалов на атомном уровне во многом облегчилось развитием молекулярно-динамического (МД) моделирования, позволяющего разгадать сложные взаимодействия на атомном уровне, которые лежат в основе макроскопического поведения сплавов. Механические и физические свойства материалов в первую очередь определяются особенностями атомного масштаба, которые удобнее исследовать с помощью теоретического моделирования, чем экспериментальных исследований. Однако точность МД-моделирования сильно зависит от межатомных потенциалов [3].

Потенциал модифицированного метода внедренного атома (МЕАМ) более точен, чем другие межатомные потенциалы, благодаря его способности учитывать вклад валентного угла металла в энергию. Более того, интеграция взаимодействий второго ближайшего соседа (2NN) в рамках структуры МЕАМ расширяет ее прогностические возможности при описании структурных и механических свойств сплавов [4].

В этой работе межатомные потенциалы на основе модифицированного метода внедренных атомов второго ближайшего соседа (2NN-МЕАМ) были разработаны для бинарных сплавов Fe-V и Cr-V. Структурные, механические и термодинамические свойства различных стабильных и метастабильных фаз в бинарных системах Fe-V и Cr-V рассчитаны методом молекулярно-динамического (МД) моделирования с использованием разработанных потенциалов 2NN-МЕАМ. Результаты показали хорошее соответствие между данными, рассчитанными с помощью МД, и экспериментальными данными или расчетами из первых принципов. Потенциалы были в дальнейшем использованы для разработки межатомного потенциала высокоэнтропийного сплава FeCoNiCrTiV и расчета его фундаментальных свойств.

## Литература

1. Pham M.K., Nguyen D.N., Hoang A.T. *Int. J. Mech. Mechatronics Eng*, 2018, 18, 141-147.
2. Yin B., Maresca F., Curtin W.A. *Acta Mater.*, 2020, 188, 486-491.
3. Wang F., Wu H.-H., Dong L., Pan G., Zhou X., Wang S., Guo R., Wu G., Gao J., Dai F.-Z. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023.
4. Lee B.-J., Baskes M., Kim H., Cho Y.K. *Physical Review B*, 2001, 64, 184102.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда и при поддержке правительства Челябинской области, проект № 23-23-10058, <https://rscf.ru/project/23-23-10058/>.

# Низкотемпературная теплоёмкость и термодинамические функции $\text{LiCsMoO}_4$

Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Назарова А.А., Кузин Т.М., Трифонов В.А.,  
Гельфонд Н.В.

ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: nazarova@niic.nsc.ru

В последние годы активно развивается направление, связанное с применением монокристаллов двойных молибдатов щелочных металлов в качестве сцинтилляционных материалов в криогенных болометрах. Рабочие характеристики болометров, как детекторов теплового излучения, определяются их эффективностью измерения изменений температуры, вызванной взаимодействием частицы с детектором, поэтому теплоемкость поглощающего материала в области низких температур является наиболее важным параметром при конструировании болометрического детектора. Также актуальными являются данные о термодинамических функциях в широком интервале температур, которые могут быть рассчитаны на основе температурной зависимости теплоемкости, т.к. информация о них является важной при разработке оптимальных условий роста кристаллов. В настоящей работе впервые представлены данные о теплоёмкости и термодинамических функциях для  $\text{LiCsMoO}_4$  в интервале от 5 до 300 К.

Монокристалл  $\text{LiCsMoO}_4$  выращен низкоградиентным методом Чохральского. Из полученного монокристалла были изготовлены образцы различных размеров для дальнейших исследований. Информацию о составе и содержании примесей получали методами атомно-эмиссионной спектроскопии («Гранд ИСП», ВМК Оптоэлектроника), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Agilent 8800 ICP-MS/MS), рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-7000).

Теплоёмкость образца  $\text{LiCsMoO}_4$  была измерена в интервале от 5 К до 300 К адиабатическим методом. Вакуумный адиабатический калориметр был изготовлен в ИНХ СО РАН и описан ранее [1]. Надежность калориметрического прибора была подтверждена измерениями теплоемкости меди и бензойной кислоты [1]. Калориметрическая ампула с образцом заполнялась газообразным гелием ( $p = 1.0$  кПа) для улучшения теплопередачи. Теплоемкость исследуемого вещества вычислялась как разность между экспериментально определяемой теплоемкостью калориметра с веществом и теплоемкостью пустого калориметра, измерявшейся в отдельных экспериментах. В функциональном поведении теплоёмкости  $\text{LiCsMoO}_4$  не наблюдается каких-либо аномалий, связанных с фазовыми переходами. Полученные экспериментальные данные о теплоёмкости были сглажены с помощью суммы функций Эйнштейна-Планка [2]. Сглаженные значения теплоёмкости были использованы для расчёта интегральных термодинамических функций (энтропии, разницы энтальпий и приведённой энергии Гиббса) в интервале 5 – 300 К. При расчетах предполагалось, что ниже 5 К, где экспериментальные данные отсутствуют, теплоемкость образца не содержит аномальных вкладов и подчиняется предельному закону Дебая.

## Литература

1. Bespyatov M.A. *J. Chem. Eng. Data*, 2020, 65, 5218.
2. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. *Calphad*, 2018, 61, 50.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00405, <https://rscf.ru/project/24-19-00405/>.

# Новый подход к теоретическому построению фазовых диаграмм твердых растворов ниобата натрия-калия

Павлов С.В.

МГУ, Москва, Россия

e-mail: swcusp@mail.ru

Ниобат натрия  $\text{NaNbO}_3$  (НН) относится к семейству кристаллов со структурой типа перовскита. При температуре выше 913 К НН имеет параэлектрическую (ПЭ) кубическую фазу с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ . При охлаждении он претерпевает ряд фазовых переходов (ФП), начиная от ПЭ кубической фазы и заканчивая сегнетоэлектрической (СЭ) ромбоэдрической фазой через промежуточные антисегнетоэлектрическую (АСЭ) и ПЭ тетрагональную и орторомбическую фазы. Согласно [1] в НН при охлаждении наблюдается последовательность шести ФП:  $Pm\bar{3}m$  ( $O_h^1$  ПЭ)  $\rightarrow$   $P4/mbm$  ( $D_{4h}^5$  ПЭ)  $\rightarrow$   $Ccmm$  ( $D_{2h}^{17}$  ПЭ)  $\rightarrow$   $Pnmm$  ( $D_{2h}^{13}$  ПЭ)  $\rightarrow$   $Pmnm$  ( $D_{2h}^{13}$  АСЭ)  $\rightarrow$   $Pbcm$  ( $D_{2h}^{11}$  АСЭ)  $\rightarrow$   $R3c$  ( $C_{3v}^6$  СЭ). Три последовательных высокотемпературных ФП обусловлены только вращением кислородных октаэдров (ротационные искажения типа «смятия»), а остальные также и упорядочением смещений катионов Nb из центров октаэдров (СЭ и АСЭ ФП). Многообразие фаз НН определяет и сложный полиморфизм твердых растворов на его основе, в частности  $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$  (НКН). К настоящему времени достаточно полно исследованы структуры фаз, наблюдаемых в НКН, и построена концентрационная  $T$ - $x$  диаграмма фазовых состояний [2]. Начало феноменологического описания фазовой диаграммы на основе теории Ландау положено в [3]. Более полное термодинамическое описание НКН и построенная на его основе уточненная фазовая  $T$ - $x$  диаграмма этих твердых растворов представлена в [4]. Применение методов теории особенностей (теории катастроф) с использованием эквивариантных векторных полей [5] позволяет построить феноменологическую модель, адекватно описывающую физические свойства НН и фазовую диаграмму НКН, по крайней мере в интервале  $x=0 - 0,4$ . Свободная энергия Гиббса для описания ФП зависит не только от температуры и давления, но и от двухкомпонентного  $(\eta_1 \eta_2)$  и двух однокомпонентных параметров порядка  $\xi$  и  $p$ . Разложение свободной энергии в ряд по степеням базисных инвариантов  $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$ ,  $I_2 = \eta_1^2 \eta_2^2$ ,  $I_3 = \xi^2$ ,  $I_4 = p^2$  имеет вид:

$$G = G_0 + a_1 I_1 + a_2 I_2 + b_1 I_3 + b_2 I_4 + c_1 I_2 I_3 + c_2 I_2 I_4 + \mu_1 I_2^2 + \mu_2 I_3 I_4 + \mu_3 I_1 I_3 +$$

$$+ \mu_4 I_1 I_4 + \mu_5 I_2^2 I_3 + \mu_6 I_2^2 I_4 + \mu_7 I_1 I_3 I_4 + \mu_8 I_2 I_3 I_4 + a_3 I_1^2 + b_3 I_3^2 + b_4 I_4^2 + \alpha_1 \kappa I_1 + \alpha_2 \kappa I_3 + \alpha_3 \kappa I_4$$

Здесь  $G_0(p, T)$  – равновесная часть свободной энергии Гиббса,  $a_1 = a_1'(T-T_1)$ ,  $b_1 = b_1'(T-T_2)$ ,  $b_2 = b_2'(T-T_3)$ ,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$ ,  $\alpha_i$  – управляющие параметры,  $\kappa$  – химпотенциал примеси, коэффициенты  $\mu_i$  не зависят от внешних условий.

## Литература

1. Megaw H.D. *Ferroelectrics*, 1974, 7, 87.
2. Ahtee M., Glazer A.M. *Acta Cryst.*, 1976, A 32, 434.
3. Darlington C.N.W. *Phil. Mag.*, 1975, 31, 1159.
4. Ивлиев М.П., Раевский И.П., Резниченко Л.А. и др. *ФТТ*, 2003, 45, 1886.
5. Павлов С.В. Методы теории катастроф в феноменологии фазовых переходов. М., Инфра-М. 2020, 176 с.

## Комплексное спектроскопическое исследование $\text{CsIn}_5\text{S}_8$ , $\text{RbIn}_5\text{S}_8$ , $\text{KIn}_5\text{S}_8$ , анализ их электронных и динамических свойств

Панкрушина Е.А.<sup>1</sup>, Печурин М.С.<sup>1</sup>, Савин А.В.<sup>2</sup>, Рогинский Е.М.<sup>2</sup>,  
Чареев Д.А.<sup>3</sup>

*1 - ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*2 - ФТИ им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

*3 - ИЭМ РАН, Черноголовка, Россия*

*e-mail: lizaveta.94@list.ru*

Квазибинарная система  $\text{Me}_2\text{S} - \text{In}_2\text{S}_3$  ( $\text{Me} =$  щелочной металл) привлекает внимание исследователей благодаря своим уникальным структурным и оптическим свойствам. Однако, несмотря на значительные достижения в исследовании этих материалов, система  $\text{MeIn}_5\text{Q}_8$  ( $\text{Me} =$  щелочной металл,  $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ) остается слабо изученной. Доступные данные о свойствах этих соединений ограничены работами прошлых десятилетий, что подчеркивает актуальность дальнейших исследований с использованием современных экспериментальных и теоретических подходов. Цель работы – комплексное экспериментальное и теоретическое исследование  $\text{CsIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{RbIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{KIn}_5\text{S}_8$ , изучение проявления их динамических свойств по данным рамановской спектроскопии.

Кристаллы  $\text{CsIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{RbIn}_5\text{S}_8$ ,  $\text{KIn}_5\text{S}_8$  ( $C2/m$  ( $Z = 2$ )) были синтезированы в расплавах галоидов щелочных металлов в стационарном температурном градиенте. Впервые по данным DFT были рассчитаны фоновые спектры в центре зоны Бриллюэна с использованием научного пакета Crystal; проведен высокобарический эксперимент с применением алмазной наковальни Diacell  $\mu\text{ScopeDAC}$ - HT[G] (рисунок 1) и температурно-зависимый эксперимент с помощью термоячейки Lincam. В рамках квазигармонического приближения получены данные о термодинамических свойствах (коэффициент термического расширения, сжимаемость и пр.). Для  $\text{RbIn}_5\text{S}_8$  и  $\text{KIn}_5\text{S}_8$  были рассчитаны в гармоническом приближении дисперсионные зависимости фоновых ветвей, в которых обнаружены мнимые моды, указывающие на нестабильность базоцентрированной моноклинной фазы ( $C2/m$ ) по отношению к колебательным состояниям. Анализ форм колебаний нестабильных (мнимых) мод показал, что подрешетка щелочных металлах стремится к новому упорядочению, которое возможно описать только в рамках модели расширенной ячейки ( $Z=8$ ) с ПГ  $P2_1/c$ , что указывает на наличие структурного фазового перехода, которое требует прецизионного экспериментального изучения.

# Первопринципное моделирование упругих свойств сплавов $\text{CoCrFeMn(40-x)Ni}$ с помощью метода виртуального кристалла

Осинцев К.А.<sup>1,2</sup>, Панова В.С.<sup>1</sup>, Кузнецова В.А.<sup>1</sup>, Коновалов С.В.<sup>1</sup>,  
Панченко И.А.<sup>1,2</sup>

1 - СибГИУ, Новокузнецк, Россия

2 - Самарский университет, Самара, Россия

e-mail: viktorya.panova@icloud.com

Одним из перспективных направлений современного материаловедения является исследование структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Большая вариативность в выборе композиционного состава требует применения теоретических методов моделирования при разработке таких сплавов. Теория функционала плотности (DFT) является эффективным инструментом для прогнозирования свойств из первых принципов, однако требует больших мощностей при расчете многокомпонентных систем. Модель виртуального кристалла (VCA) позволяет сократить время благодаря усреднению, при котором все виртуальные атомы представлены линейной комбинацией реальных химических соединений, взвешенных по концентрации.

В настоящей работе выполнены расчеты полной энергии и объема сплавов  $\text{CoCrFeMn(40-x)Ni}$  ( $x = 5, 10, 15, 20, 25, 35$ ) с использованием программы Quantum Espresso [1]. В качестве исходных псевдопотенциалов были выбраны нормально-сходящиеся псевдопотенциалы ONCV SG15. Оптимизация геометрии ГЦК ячейки проводилось при кинетической энергии обрезания волновых функций 150 Ry, для дискретизации пространства использовалась сетка Монкхорста–Пака  $25 \times 25 \times 25$ . Точность процедуры самосогласования полной энергии была не менее  $10^{-10}$  Ry. Расчет объемного модуля сжатия сплавов проводился в программе Gibbs2 при температуре 0 К.

Полученные результаты расчетов с использованием метода VCA для сплавов  $\text{CoCrFeMn(40-x)Ni}$  продемонстрировали, что с уменьшением содержания Fe от 35 до 20 ат. % и, соответствующем увеличением Mn от 5 до 20 ат. %, наблюдается повышение объемного модуля сжатия с 289,13 ГПа до 289,99 ГПа (0,2 %). Дальнейшее увеличение содержания Mn при снижающейся доле Fe в сплавах не оказывает существенного влияния на изменение объемного модуля сжатия (0,03 %). Несмотря на незначительные изменения объемного модуля сжатия, рассчитанного с помощью метода виртуального кристалла, полученные результаты отражают тенденцию, наблюдаемую в экспериментальных исследованиях. Так, предел текучести сплавов  $\text{CoCrFeMn(40-x)Ni}$  увеличивается от 155 МПа до 209 МПа (25 %) при увеличении содержания Mn и одновременном уменьшении доли Fe до эквиатомного состава [2]. При дальнейшем изменении химического состава, значение предела текучести варьируется не более чем на 1 %. Таким образом, использованный в данной работе метод виртуального кристалла, является относительно простым, но, несмотря на используемые допущения, позволяет верно спрогнозировать тенденции изменения механических свойств сплавов системы Co-Cr-Fe-Mn-Ni.

## Литература

1. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., et. al. *J. Phys.: Cond. Matter*, 2009, 21, 395.
2. He J.Y., Liu W.H. Wang H., et. al. *Acta Materialia*, 2014, 62, 105-113.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-49-00015, <https://rscf.ru/project/23-49-00015/> и с использованием ресурсов суперкомпьютерного центра Самарского университета.*

# Теоретическое исследование взаимодействия фуллеренов C<sub>60</sub> с изогнутыми ПАУ

Петрушенко И.К.

*Иркутский Национальный Исследовательский Технический Университет*

*e-mail: igor.petrushenko@istu.edu*

Изучение нековалентных взаимодействий фуллеренов с «изогнутыми» ПАУ и их производными является одной из интересных задач современных нанотехнологий, поскольку результаты данных исследований могут быть использованы для создания наноманипуляторов. В данной работе мы применили современные методы квантовой химии для моделирования взаимодействия C<sub>60</sub> и ряда из шести экспериментально доступных ПАУ (коронен (1), коранулен (2), суманен (3), триазасуманен (4), пентахлоркоранулен (5) и декахлоркоранулен (6)). Оптимальные геометрии рассматриваемых комплексов рассчитывались в рамках теории функционала плотности (DFT), в то время как энергии взаимодействия ( $E_{int}$ ) определялись с помощью теории возмущений (SAPT0).

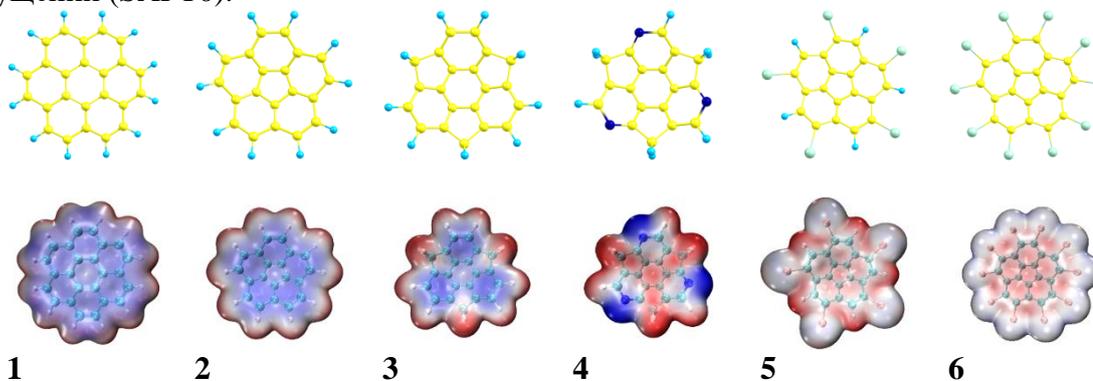


Рисунок 1. ПАУ 1-6, изучаемые в данной работе

Для незамещенных ПАУ полученные значения  $E_{int}$  увеличивались в следующем порядке: -30.67, -32.04, и -34.90 ккал/моль для 1, 2 и 3 соответственно. Для замещенных ПАУ порядок изменения  $E_{int}$  был следующим: -30.01, -36.76, и -43.47 ккал/моль для 4, 5 и 6. С использованием метода SAPT0 мы провели анализ физически значимых составляющих энергии взаимодействия. Установлено, что во всех случаях преобладающим членом, дающим вклад не менее 60% в энергию взаимодействия, является член дисперсионной энергии. Электростатические силы вносят приблизительно 25% в энергию притяжения, а индукционные взаимодействия делают лишь незначительный вклад в стабилизацию комплексов. Методом AIMD установлена стабильность всех комплексов при температурах, равных 77 и 300 К. Методом независимой градиентной модели (IGM) подтвержден нековалентный характер связывания фуллерена и изучаемых ПАУ. Кроме того, определены вклады различных атомов в межмолекулярные взаимодействия. Качественно результаты IGM совпадают с данными SAPT0. Мы полагаем, что полученные результаты будут способствовать дальнейшему изучению взаимодействию различных фуллеренов и замещенных «изогнутых» ПАУ.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научно-образовательного центра «Байкал» (грант № FZZS-2024-0002).*

# Разработка машиннообучаемых потенциалов mlip-2 и DeePMD для системы Nb-O

Попов И.С., Еняшин А.Н., Валеева А.А.

ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: il00@yandex.ru

Моделирование с использованием машиннообучаемых потенциалов (МП) может успешно конкурировать с квантовохимическими расчетами в оценке полных энергий и описании свойств веществ, обладая при этом на порядок более высокой производительностью. Чаще всего МП используются для моделирования кристаллических решёток простых или бинарных соединений, реже для расплавов или молекул. В данной работе предпринята попытка создания МП для исследования нестехиометрии, структуры и термодинамической устойчивости наночастиц на диаграмме Nb-O. Наличие такого МП позволит исследовать более крупные наночастицы NbO, изучать процессы их формирования и роста.

На основе DFT расчетов в VASP [1] подготовлен набор данных, необходимый для создания и тестирования МП. Он включает 4751 конфигурацию, среди которых кластеры Nb<sub>n</sub>O<sub>m</sub>, сгенерированные эволюционными алгоритмами USPEX [2] и DFT молекулярной динамикой (МД), а также кристаллические фазы Nb и NbO, полученные в ходе DFT МД и активного обучения mlip-2 [3]. Этот набор был использован для обучения и тестирования МП. Применялось два подхода к созданию МП: пакет mlip-2, основанный на тензорах моментов, и пакет DeePMD [4], основанный на искусственных нейронных сетях. Качество потенциалов оценивалось по величине среднеквадратичного отклонения ( $\sigma$ ) вычисляемых полных энергий (E) и компонентов векторов сил ( $F_i$ ,  $i \in \{x, y, z\}$ ) МП относительно расчета в VASP, а также по величине разброса ошибки ( $\min(\Delta(E))$  и  $\max(\Delta(E))$ ). Наилучшие результаты представлены в таблице 1. Планируются дальнейшие работы по повышению точности МП с помощью алгоритмов активного обучения.

**Таблица 1.** Сравнение точности МП на основе mlip-2 и DeePMD относительно VASP.

МП	Набор	$\sigma(E)$ эВ/атом	$\min(\Delta(E))$ эВ/атом	$\max(\Delta(E))$ эВ/атом	$\sigma(F_i)$ эВ/Å	$\min(\Delta(F_i))$ эВ/Å	$\max(\Delta(F_i))$ эВ/Å
mlip-2	train	0.082	-0.641	0.393	0.60	-9.62	8.90
	test	0.060	-0.299	0.304	0.61	-12.27	11.77
DeePMD	train	0.079	-0.513	0.648	0.33	-3.25	3.27
	test	0.072	-0.538	0.423	0.74	-12.43	11.98

## Литература

1. Kresse G., Furthmüller J. *Phys. Rev. B*, 1996, 54, 11169.
2. Laykhov A.O., Oganov A.R., Stokes H.T., Zhu Q. *Comp. Phys. Comm.*, 2013, 184, 1172.
3. Novikov I.S., Gubaev K., Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. *Mach. Learn.: Sci. Technol.*, 2021, 2, 025002.
4. Wang H., Zhang L., Han J., E W. *Comp. Phys. Comm.*, 2018, 228, 178–184.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект 19-73-20012-II, <https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/>) в Институте химии твердого тела УрО РАН.

# Влияние титана на свойства $hpht$ алмазного порошка, синтезированного в с-о-н-п ростовой среде

Ручкин И.А.<sup>1,2</sup>, Шахов Ф.М.<sup>2</sup>, Прилежаев К.С.<sup>2</sup>

1 - Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

2 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: iruchkin98@gmail.com

Азот является основной примесью в алмазе, создающей различные центры окраски. Азот нежелателен для ювелирных алмазов и оптически активных центров SiV, GeV и SnV [1]. Титан, алюминий и цирконий – это наиболее распространенные геттеры азота, используемые при синтезе алмаза.

Промышленный синтез алмазов проводят при высоком давлении (5-5.5 ГПа) и высокой температуре (1350-1500 °С). Для синтеза используют графит и металлы-растворители углерода (сплавы Ni, Co, Mn, Fe и др.), которые значительно снижают давление и температуру синтеза. При таком синтезе металлы входят в кристаллическую решетку алмазов в форме включений и точечных центров, значительно ухудшая оптические и эксплуатационные свойства алмазных порошков.

В данной работе в камере высокого давления «тороид» при 7.5 ГПа и 1300-1500 °С экспериментально синтезированы алмазные порошки с размером ~20 мкм. Вместо металлов-катализаторов использовано соединение состава С-О-Н, (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>) (40%), которое образует сверхкритическую жидкость состава (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO). В качестве гетера азота использован титан (5%). В качестве углеродного прекурсора использован детонационный наноалмаз (ДНА), с концентрацией азота 2.47 масс.% [2].

Выполнен расчет изменения энергии Гиббса  $\Delta G(P, T)$  химических реакций образования и взаимодействия титана и его соединений при 1000, 1500 °С и 7.5 ГПа. При атмосферном давлении  $\Delta G_T^0$ , кДж/моль определено в программном комплексе ИВТАНТЕРМО [3], а при 7.5 ГПа  $\Delta G(P, T)$  с помощью уравнения (1):

$$\Delta G(P, T) = \Delta G_T^0 + \int_1^P (\delta_{ар}) \Delta V(P, T) dP = 0, \quad (1)$$

где  $\Delta V(P, T)$  – изменение молярного объема в процессе химической реакции при условиях синтеза, см<sup>3</sup>/моль, рассчитанное с помощью уравнений состояния.

Расчет при 7.5 ГПа и 1500 °С показал возможность образования нитрида титана из азота и титана  $\Delta G(P, T) = -380$  кДж/моль, а также при реакции рутила с аммиаком  $\Delta G(P, T) = -73$  кДж/моль, и его взаимодействие с компонентами сверхкритического флюида. Реакции образования алмаза и его взаимодействия с компонентами ростовой среды были рассмотрены в [4].

Рентгенофазовый анализ неочищенного образца показал наличие алмаза, графита, рутила и перовскита. Введение титана приводит к увеличению температуры синтеза на 100-200 °С, уменьшению размера частиц, исчезновению центра N-N (А-центра) и центра N<sub>3</sub>VH<sup>0</sup>. Суммарная концентрация азотсодержащих центров уменьшилась в 2.6 раза.

## Литература

1. Хохряков А.Ф., Пальянов Ю.Н., Борздов Ю.М., Куприянов И.Н., Нечаев Д.В. Патент RU 2-766-902, 2022.
2. Shakhov F.M., Abyzov A.M., Takai K., *J. Solid State Chem.*, 2017, 256, 72-92.
3. Belov G.V., Iorish V.S., Yungman V.S., *Calphad*, 1999, 23(2), 173–180.
4. Shakhov F.M., Ruchkin I.A., Prilezhaev K.S., Oshima R., *Diam. Relat. Mater.*, 2024, 147, 111260.

## Физико-химическое исследование процессов дегидратации $\beta$ -циклодекстринов

Сартакова А.В.<sup>1,2</sup>, Зеленина Л.Н.<sup>1,2</sup>, Родионова Т.В.<sup>1</sup>, Чусова Т.П.<sup>1</sup>,  
Манаков А.Ю.<sup>1</sup>, Крутских С.С.<sup>1</sup>

1 - Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Циклодекстрины (CD) – макромолекулы, способные образовывать соединения включения с разнообразными молекулами-гостями. Поскольку CD практически всегда представляют собой гидрат, процесс образования комплексов включения является процессом полного или частичного замещения молекул воды гостевыми молекулами. Поэтому количественные термодинамические характеристики процессов дегидратации, которые на данный момент практически отсутствуют в литературе, очень актуальны. Цель данной работы – восполнить эти пробелы для гидратов  $\beta$ -CD.

Синтезированы  $\beta$ -CD $\cdot n$ H<sub>2</sub>O с различным содержанием воды ( $n = 0.9$ – $11.9$ ). С помощью РФА-исследования показано, что для образцов с  $n = 6.1$ – $11.9$  общий вид порошкограмм совпадает между собой и с литературными данными [1] по известной моноклинной структуре. Это свидетельствует о постоянстве структуры, т.е. изменение состава происходит за счёт удаления внутрислоистой воды. Дальнейшая потеря воды приводит вначале к частичной аморфизации гидрата, а затем к образованию новой кристаллической фазы с орторомбической структурой, соответствующей, по всей вероятности безводному  $\beta$ -CD.

Для гидратов  $\beta$ -CD $\cdot n$ H<sub>2</sub>O ( $n = 10.9$ ;  $9.6$ ;  $7.0$ ) определена зависимость давления насыщенных паров воды от температуры в интервале  $293$ – $383$  К статическим методом с мембранным нуль-манометром в условиях квази-постоянного состава твердой фазы. Погрешность измерения давления составляла  $\pm 0.4$  Торр, температур измерялась с точностью  $\pm 0.5$  К. При приведении к единому составу  $\beta$ -CD 1H<sub>2</sub>O ( $p_n = p/n$ ) экспериментальные данные совпадают, как это наблюдалось в нашем исследовании гидратов  $\alpha$ -CD [2]. Такое совпадение возможно только в том случае, если связь вода- $\beta$ -CD энергетически одинакова для разных составов. Полученные тензиметрические данные позволили рассчитать термодинамические характеристики (энтальпию, энтропию) процесса дегидратации.

Приведенная термодинамическая информация была использована для количественной оценки энергии связи молекул воды с  $\beta$ -CD:  $\Delta G^\circ_{338.65} = -12.2 \pm 0.3$  кДж/моль. В случае с  $\alpha$ -CD $\cdot$ H<sub>2</sub>O [2]  $\Delta G^\circ_{338.65} = -10.3 \pm 0.5$  кДж/моль.

### Литература

1. Steiner T., Koellner G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 5112.
2. Zelenina L. N., Chusova T. P., Isakov A. V., Rodionova T. V., Villevald G. V., Manakov A. Yu. *J. Chem. Therm.* 2021, 158: 106424.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-23-00237.

# Модель первичной рекристаллизации в сильно деформированных чистых металлах

Сахаров Н.В., Шишулин Е.О.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

e-mail: nvsaharov@nifti.unn.ru

В настоящее время для описания процесса первичной рекристаллизации широко используется формальная теория рекристаллизации. Основное уравнение теории, связывающее долю рекристаллизованного материала  $f_V$  и время отжига  $t$ , имеет вид:

$$f_V = 1 - \exp(-B \cdot t^n). \quad (1)$$

Коэффициент  $B$  в уравнении (1) экспоненциально зависит от температуры:

$$B = k \cdot \exp(-Q/RT), \quad (2)$$

а коэффициент  $n$  в уравнении (1) принимает значение от 1 до 4.

Обобщение значительного числа работ (см., например, [1]-[3]) показывает, что экспериментальные значения  $n$  варьируются в широком диапазоне, а величина энергии активации  $Q$ , вычисленная из уравнения (2), чаще всего, оказывается несопоставимой с энергией активации зернограничной или объемной диффузии в металлах.

В настоящей работе предложена новая модель первичной рекристаллизации. В ее основе лежит предположение, что в металлах после высокоинтенсивной пластической деформации зародыши рекристаллизации уже сформированы. Детальный анализ кинетики эволюции дефектов в границах зародышей позволил получить уравнение, описывающее связь объемной доли рекристаллизованного материала с временем и температурой отжига:

$$f_V = 1 - \exp\left(-\frac{1}{t_3} \cdot t\right). \quad (3)$$

Величина  $t_3$ , входящая в уравнение (3), вычисляется по формуле:

$$\frac{1}{t_3} = C \cdot \exp\left(-\frac{Q_b^* T_m}{k T_m T}\right), \quad (4)$$

где  $C$  - параметр, зависящий от конфигурации дефектов, сформированных при деформации.

Сравнение (3) и (1) показывает, что выражение, полученное в предложенной модели, аналогично уравнению (1) при  $n = 1$ . В предложенной модели величина  $Q$  приобретает ясный физический смысл энергии активации зернограничной диффузии  $Q_b^*$ .

Результаты верификации модели показали, что величина энергии активации, вычисленной в рамках предложенной модели, составила от 6,1 до 8,6  $kT_m$ , что соответствует типичному значению энергии активации диффузии по неравновесным границам зерен [4].

## Литература

1. Hutchinson B., Jonsson S., Ryde L. *Scripta Metallurgica*, 1989, 23(5), 671.
2. Nanda T., Kumar B.R., Sharma S., Singh V., Pandey O. P. *Materials and Manufacturing Processes*, 2017, 32(1), 34.
3. Woldt E., Jensen D. J. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1995, 26(7), 1717.
4. Чувильдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения. М.: Физматлит, 2004. 304 с.

## Термодинамика парообразования системы $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$ по данным высокотемпературной масс-спектрометрии

Смирнов А.С., Грибченкова Н.А., Сморгачев К.Г., Алиханян А.С.  
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия  
e-mail: smirnovas@igic.ras.ru

Интерес к группе прозрачных проводящих оксидов ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) обусловлен уникальным сочетанием электрических и оптических свойств, благодаря которым материалы на их основе нашли своё применение в производстве светодиодов, LCD-дисплеев, инфракрасных зеркал, солнечных панелей. Методы получения тонкоплёночных материалов часто связаны с высокими температурами, при которых пренебрежение процессами испарения может привести к изменению состава материала, а, следовательно, к изменению его электрофизических характеристик. Исследование процессов парообразования индивидуальных соединений и их комбинаций позволяет получить необходимую информацию для решения технологических задач создания тонкоплёночных материалов и определения условий эксплуатации. Наиболее информативным методом исследования термодинамики парообразования является эффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы, который позволяет определить состав насыщенного пара, парциальные давления, активности компонентов, стандартные энтальпии гетерофазных реакций и стандартные энтальпии образования соединений.

Термодинамика парообразования системы  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$  исследована в температурном диапазоне 1305-1495 К на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301 с использованием кварцевых камер Кнудсена. В системе существуют два термодинамически стабильных оксида –  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ . Установлен инконгруэнтный процесс парообразования, при котором в газовой фазе присутствуют только продукты сублимации легколетучих компонентов –  $\text{ZnO}$  и  $\text{SnO}_2$ , что приводит к обеднению ими конденсированной фазы и перемещению фигуративной точки в сторону менее летучего компонента  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  в ходе эффузионного эксперимента. Экспериментальные значения парциальных давлений компонентов насыщенного пара над образцами системы  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$  позволили определить активности компонентов в различных фазовых полях. Используя разные методы практических расчётов термодинамических параметров химических реакций, были рассчитаны стандартные энтальпии реакций сублимации чистых компонентов и смешанных оксидов  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  и  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  по второму и третьему законам термодинамики. Рекомендованные величины стандартных энтальпий образования шпинелей получены арифметическим усреднением найденных значений по третьему закону термодинамики и составили:  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Zn}_2\text{SnO}_4, \text{кр.}) = -1302.1 \pm 14.8$  кДж/моль и  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnGa}_2\text{O}_4, \text{кр.}) = -1499.5 \pm 12.3$  кДж/моль. На основании состава насыщенного пара и значений общего давления в различных фазовых областях системы  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-ZnO}$  было построено принципиальное  $p$ - $x$ -сечение фазовой диаграммы вдоль линии составов  $\text{ZnO-(GaO}_{1.5}\text{)}_{0.5}\text{(SnO}_2\text{)}_{0.5}$  при 1420 К.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 21-13-00086. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*

## Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование процессов парообразования в системе CdO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

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

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

*e-mail: smirnovas@igic.ras.ru*

Оксиды индия и кадмия относятся к группе прозрачных проводящих оксидов, которые характеризуются уникальным сочетанием оптических и электрофизических свойств. Тонкоплёночные материалы на их основе могут найти применение в качестве прозрачных тоководов в различных устройствах: солнечных батареях, электрохромных стёклах, плоских дисплеях. Нанодисперсный смешанный оксид CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> обладает газочувствительными свойствами, а легированный магнитными добавками оксид может найти применение в спинтронике. Получение и применение таких материалов часто связано с высокими температурами, при которых могут происходить процессы парообразования, приводящие к изменению химического состава, а, следовательно, и электрофизических свойств материала.

Уникальным методом исследования процессов парообразования является эффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы, который позволяет определять состав газовой фазы, парциальные давления, активности компонентов конденсированной фазы, энтальпии гетерофазных и газофазных реакций.

Образцы системы CdO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены методом твердофазного синтеза при 973 К и охарактеризованы рентгенофазовым анализом, который показал наличие только одного соединения CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели и гетерогенных областей: [CdO + CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>] и [CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]. Процессы парообразования исследовались на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301 с использованием кварцевых эффузионных камер в диапазоне 970–1095 К. Установлен инконгруэнтный характер парообразования в системе CdO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с переходом в газовую фазу только продуктов сублимации CdO – Cd и O<sub>2</sub>. Следовательно, при нагревании образца любого состава системы в открытом объёме конденсированная фаза будет обогащаться труднолетучий компонентом In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основании экспериментально полученных значений парциальных давлений найдены активности компонентов во всём диапазоне составов, рассчитаны стандартные энтальпии реакций сублимации CdO и шпинели CdIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по второму и третьему законам термодинамики. Впервые определена стандартная энтальпия образования шпинели:  $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CdIn}_2\text{O}_4, \text{кр.}) = -1204.6 \pm 29.9$  кДж/моль. В качестве графической интерпретации экспериментальных данных построено принципиальное *p*–*x*-сечение фазовой диаграммы CdO–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН. Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.*

## Процессы роста наноструктур оксигидроксидов алюминия на основе квантово-механических расчетов и машинного обучения

Смирнов Г.С.<sup>1,2</sup>, Зиннуров Б.Д.<sup>1</sup>, Тарарушкин Е.В.<sup>1</sup>

1 - НИУ ВШЭ, Москва, Россия

2 - ОИВТ РАН, Москва, Россия

e-mail: grsmirnov@gmail.com

Высокопористые оксигидроксиды алюминия на поверхности жидкометаллического сплава Hg(Al) впервые были получены более 100 лет назад [1]. Несмотря на значительный прогресс в области технологий синтеза наноматериалов на основе оксидов и оксигидроксидов алюминия [2,3], разработка физико-химической модели роста одномерной структуры нанофибрилл во влажной атмосфере не завершена.

Применение методов компьютерного моделирования и, в частности, квантовой молекулярной динамики на основе теории функционала электронной плотности для таких систем существенно ограничено из-за вычислительной сложности – требуется как использование больших расчетных ячеек, так и получение длинных траекторий для наблюдения процессов роста кристаллических либо аморфных структур. Литературные данные преимущественно ограничены статическими квантово-химическими расчетами [4].

Для решения данной проблемы авторами данной работы был создан межатомный потенциал Al-O-H на основе машинного обучения по данным квантовых расчетов. Использование таких потенциалов в классических молекулярно-динамических вычислениях позволяет значительно расширить горизонты квантово-химических расчетов. В докладе будут представлены первые данные по использованию таких моделей для описания процессов роста наноструктур оксигидроксидов алюминия.

### Литература

1. Wislicenus H. *Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide*, 1908, 2, XI-XX.
2. Vignes, J.L., Mazerolles, L., Michel, D. *Key Engineering Materials*, 1997, 132-136, 432-435.
3. Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Юдинцев П.А., Ходан А.Н. Новые промышленные технологии, 2008, 4, 4, 48-52.
4. Iijima S., Yumura T., Liu Z. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(42), 11759–11764.

Работа выполнена при финансовой поддержке по программе фундаментальных исследований НИУ ВШЭ

# Электронная структура, ЯМР параметры и энергетические барьеры в молибдате $\text{Na}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$

Суетин Д.В., Медведева Н.И.

ИХТТ УрО РАН

e-mail: suetin@ihim.uran.ru

На сегодня натрий-ионные аккумуляторы рассматриваются как наиболее перспективная альтернатива батарей на основе лития, недостатками которых является большая стоимость по сравнению с натрием, а также повышенная химическая активность. Различные соединения натрия (фосфаты, сульфаты, молибдаты) с высокой ионной проводимостью, а также термической и механической стабильностью привлекают внимание с точки зрения перспективы их использования как материалов для Na батарей, твердотельных электролитов и катодных материалов.

Целью настоящей работы являлось моделирование электронной структуры, ЯМР параметров, энергий образования Na вакансий, энергетических барьеров в молибдате  $\text{Na}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$  с моноклинной структурой, содержащей 4 неэквивалентные позиции Na. Все расчеты проведены в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) с использованием программного пакета VASP [1] и обобщенного градиентного приближения GGA в форме PBE [2] для обменно-корреляционного функционала. Диффузия ионов натрия изучалась с использованием метода упругой эластичной ленты (NEB) [3], который позволяет определить наиболее вероятные пути перехода и точки с наибольшей энергией вдоль пути.

Показано, что этот молибдат является широкозонным диэлектриком с шириной запрещенной щели  $E_g=3.80$  эВ. Параметр асимметрии на ядрах  $^{23}\text{Na}$  изменяется в широком диапазоне от 0.43 до 0.99, квадрупольная частота существенно зависит от позиции атома Na: минимальная для позиции Na1 (1.46 МГц), максимальная для позиции Na2 (1.87 МГц), см. таблицу. Энергии образования Na вакансий в данном молибдате велики, составляют ~5.0-5.2 эВ и, напротив, слабо зависят от типа позиций Na. Установлено, что энергетические барьеры в молибдате изменяются в пределах 0.27-0.61 эВ, что позволяет рассматривать его как перспективного для диффузии Na ионов. Объемная диффузия в данном молибдате может происходить параллельно оси a или параллельно оси b, составляя ~0.5 эВ.

**Таблица.** Рассчитанные ЯМР параметры ( $\eta$  и  $\nu_q$ , в МГц) на ядрах  $^{23}\text{Na}$  в  $\text{Na}_8\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ .

ядро	$\eta$	$\nu_q$
$^{23}\text{Na1}$	0.99	1.46
$^{23}\text{Na2}$	0.43	1.87
$^{23}\text{Na3}$	0.52	1.72
$^{23}\text{Na4}$	0.91	1.67

## Литература

1. Kresse G., Furthmüller G. *Comput. Mater. Sci.*, 1996, 6 (1), 15.
2. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77 (18), 3865.
3. Johnson H., Mills G.W., Jacobsen K. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions, in: Berne B.J., Ciccotti G., Coker D.F. (Eds), *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*, V. 16, World Scientific Publishing Co Pre Ltd, Singapore, 1998, 385.

Работа выполнена в рамках гос. бюджетной темы 124020600024-5.

# Исследование структурных и механических свойств таумасита с помощью компьютерного атомистического моделирования

Тарарушкин Е.В.<sup>1,2</sup>

1 - НИУ ВШЭ, Москва, Россия

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

e-mail: evgeny.tararushkin@yandex.ru

Таумасит ( $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) – природный минерал. Также этот минерал играет важную роль в химии цемента, являясь основной причиной сульфатной коррозии бетонов на основе портландцемента при низких температурах (менее 15 °С) [1]. Этот минерал образует твердый раствор с этtringитом, который обычно присутствует в цементных материалах. Образованию таумасита в затвердевшем цементном камне предшествует разложение гидроксилатов кальция (различные C-S-H фазы) и присутствие в поровом растворе растворенных сульфат- и карбонат-анионов ( $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Таумасит имеет столбчатую кристаллическую структуру, которая ориентирована вдоль параметра  $c$  элементарной ячейки. В центре столбика таумасита располагаются октаэдры гидроксида кремния  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{3-}$ . На один октаэдр гидроксида кремния приходится по три иона  $\text{Ca}^{2+}$ . Ионы кальция в свою очередь координируют четыре гидроксильные группы, принадлежащие  $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{3-}$  и четыре молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Пространство (каналы) между столбиками таумасита заполнены анионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$ , с которыми молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  формируют водородные связи.

Для исследования свойств таумасита мы использовали метод классической молекулярной динамики (МД) и метод теории функционала электронной плотности (DFT). При моделировании методом МД использовалась модифицированная версия потенциала ClayFF-МОН [2, 3]. На примере этtringита [3] было показано, что учёт в явном виде угловых взаимодействий между катионами металлов и гидроксильными группами позволяет значительно улучшить воспроизведение механических и других свойств этого кристаллогидрата.

В настоящей работе методами МД и DFT были вычислены структурные и механические свойства таумасита, определены колебательные спектры и динамика водородных связей. Показано, что новая модификация ClayFF-МОН позволяет определять свойства таумасита с приемлемыми отклонениями от экспериментальных данных и расчетов DFT. Также выяснено, что наиболее стабильные водородные связи в структуре таумасита возникают между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и анионами, в то время как водородные связи между гидроксилатами и молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  определены как слабые.

## Литература

1. Köhler S., Heinz D., Urbonas L. *Cem. Concr. Res.*, 2006, 36, 697–706.
2. Cygan R., Greathouse J., Kalinichev, A. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 17573–17589.
3. Tararushkin E., Pisarev V., Kalinichev, A. *Cem. Concr. Res.*, 2022 156, 106759.

*Исследование осуществлено в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ.*

## Диаграмма состояния квазибинарной системы UN-PuN

Тимчук А.В.<sup>1,2</sup>, Ненастьева А.О.<sup>2,3</sup>, Шуваева Е.Б.<sup>1,2</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,4</sup>

1 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, г. Санкт-Петербург

2 - ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Россия, Ленинградская область, г. Сосновый Бор

3 - ИЯЭ «СПбПУ», Россия, Ленинградская область, г. Сосновый Бор

4 - ИХС РАН, Россия, г. Санкт-Петербург

e-mail: avtimchuk@etu.ru

Актуальность исследования обусловлена применением материалов системы U-Pu-N в качестве нового типа ядерного топлива – смешанного нитрида урана-плутония (СНУП) [1]. Обоснование безопасности нового типа ядерного топлива требует исследования его нейтронных, механических и термохимических характеристик. В частности, при обосновании безопасности СНУП-топлива в условиях тяжелых аварий на АЭС с деградацией топливных элементов необходима диаграмма состояния квазибинарного сечения UN-PuN системы U-Pu-N.

В бинарной системе U-N существует несколько нитридов урана, один из которых – мононитрид урана (UN) – рассматривается как основной компонент нитридного топлива [2]. В системе Pu-N существует только один стабильный нитрид – мононитрид плутония (PuN). Для системы U-Pu-N построены несколько изотермических разрезов в диапазоне 795-1335 °С [3]. Предполагается, что UN образует с PuN непрерывный ряд твердых растворов  $U_{1-x}Pu_xN$ , по крайней мере до 1650 °С [3]. Для нитридов в системе UN-PuN характерна высокая температура плавления, которая, однако, сильно зависит от давления азота в системе [2]. Чистый мононитрид урана UN конгруэнтно плавится при температуре ~2850 °С и давлении азота 2,5 атм. При давлениях азота ниже 2,5 атм UN плавится инконгруэнтно, а температура диссоциации снижается. Мононитрид плутония претерпевает конгруэнтное плавление при температуре ~2830 °С и давлении азота в несколько десятков атмосфер, а при меньшем давлении его плавление инконгруэнтно. Наиболее надежные исследования указывают на то, что при давлении азота 1 атм PuN разлагается при ~2580 °С. Экспериментальные данные по плавлению смешанных нитридов  $U_{1-x}Pu_xN$  достаточно скудны и противоречивы, а фазовая диаграмма системы UN-PuN к настоящему времени не построена.

В настоящей работе проведено обобщение известных термодинамических данных мононитридов актиноидов, на основе которых дан прогноз значений энтальпий и энтропий плавления в системе UN-PuN. На основе обобщенных и спрогнозированных данных для компонентов системы, а также экспериментальных данных по плавлению чистых и смешанных нитридов построена квазибинарная фазовая диаграмма системы UN-PuN с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии. В качестве модели фаз при расчете использована модель субрегулярных растворов [4].

### Литература

1. Грачев А.Ф. и др. *Атомная энергия*, 2017, 122, 3, 156-167.
2. Алексеев В.Л., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.
3. MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 37, 10.16444.1.8 (2006).
4. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ: пер. с англ. М.: Мир, 1972. 326 с.

# Исследование структурных, энергетических и магнитных свойств бор-углеродных кластеров методом DFT

Федяева М.А.<sup>1</sup>, Лепешкин С.В.<sup>1,2</sup>, Оганов А.Р.<sup>1</sup>

1 - Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), Россия, Москва, Большой бульвар, 30, стр. 1, 121205

2 - Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН), Россия, Москва, Ленинский проспект, 53, стр. 19, 119991  
e-mail: femaal.femaal3@yandex.ru

Знание основных атомных конфигураций и стабильности кластеров  $B_nC_m$  дает представления о структурных основах и объясняет широкий спектр фактов о таких интересных объектах, как бор-углеродные нанокластеры, нанопленки, нанотрубки, кристаллы, которые могут использоваться в качестве наносенсоров для газов  $H_2$  и  $N_2$ , в качестве квантовых точек, термоэлектрических преобразователей энергии, подложек для катализа и т.д.

С использованием эволюционного алгоритма USPEX<sup>1</sup> и ab initio расчетов в данной работе были предсказаны оптимальные атомные структуры бор-углеродных кластеров  $B_nC_m$  ( $n, m = 0 - 12$ ). С помощью разниц энергий второго порядка по составу ( $\Delta^2E$ ) и энергий фрагментации ( $E_{frag}$ ) была оценена их стабильность. Для каждого из кластеров была найдена наиболее вероятная мультиплетность и определены значения НОМО-LUMO щели. Также в данной работе была проведена геометрическая классификация кластеров. На основе анализа полученных данных были определены кластеры, которые могут служить строительными блоками, а также промежуточными структурами в химических реакциях синтеза наноразмерных В-С структур.

## Литература

1. A. R. Oganov and C. W. Glass, Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: principles and applications, J. Chem. Phys., **124**, 244704, **2006**.

*Работа была поддержана Российским научным фондом (грант № 19-72-30043).*

## Моделирование упругих и электронных свойств кристаллов R-хинуклидинола: подход квантовой кристаллографии

Хайновский М.А., Богданов Н.Е., Шарая С.С.

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*e-mail: ma.khainovski@gmail.com*

Ключевым понятием в понимании природы структуры кристаллов является электронная плотность (ЭП), описывающая распределение электронов внутри твердых тел. Анизотропия распределения электронов в межатомном пространстве представляет большой интерес, а ЭП является одним из основных понятий при описании химической связи. Для наиболее полного описания электронной плотности кристалла чаще всего используется так называемая мультипольная модель - многоцентровое (с центрами на ядрах) разложение ЭП в ряд Лапласа, учитывающее асферичность её распределения.

В то же время, для кристаллических материалов DFT-моделирование макро- и микро-изменений в экстремальных условиях получило большое распространение. Это позволяет предсказать различные механические свойства структур: хрупкость (или жесткость), эластичность (или пластичность). Для молекулярных кристаллов изменения этих свойств напрямую связаны с изменениями различных нековалентных межмолекулярных взаимодействий, при этом особое внимание уделяется водородным связям. Исследование эффектов связывания (для водородных связей) в различных молекулярных кристаллах с применением теоретических подходов DFT моделирования и экспериментальных техник XRD уже известны в мировой практике, однако для R- хинуклидинола, перспективного сегнетоэлектрического материала, такие исследования неизвестны.

В данной работе проведено моделирование упругих свойств и электронной среды кристаллов R- хинуклидинола. Получена мультипольная модель, описывающая электронную плотность кристаллов согласно формализму Хансена-Коппенса. Рассчитаны дескрипторы внутреннего давления и связывания, а также тензоры упругости, необходимые для уточнения микроскопического механизма возникновения электрических моментов в атомных и молекулярных фрагментах кристаллов. Установлен механизм взаимосвязи макроскопических упругих характеристик с микроскопическими характеристиками электронной плотности.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00410, <https://rscf.ru/project/24-23-00410/>.*

## **Особенности построения термодинамических баз данных для сплавов с тугоплавкими элементами**

**Хван А.В., Чеверикин В.В., Кузовчиков С.В., Баженова И.А.**

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

*e-mail: khvanav@my.msu.ru*

Тугоплавкие элементы широко используются в качестве легирующих добавок в широком спектре жаропрочных материалов, таких как стали, суперсплавы, жаропрочные сложнолегированные сплавы. Даже небольшие добавки этих элементов оказывают существенное влияние на механические и эксплуатационные свойства сплавов, особенно на прочность при комнатных и повышенных температурах, усталостную стойкость и т. д. Постоянство фазового состава является одним из ключевых требований к материалам, работающим при повышенных температурах, поскольку неконтролируемый процесс фазообразования при длительной эксплуатации сопровождается изменением микроструктуры и, как следствие, приводит к резкому снижению эксплуатационных свойств (механических, коррозионных и др.) конструкционных материалов. Чтобы спрогнозировать возможность таких процессов и последствия их протекания для конкретного материала заданного состава, необходимо детально изучить фазовые равновесия в интересующих системах в широком диапазоне температур и составов в условиях, приближенных к равновесным. Экспериментальное исследование фазовых диаграмм систем с числом компонентов более двух требует значительных временных и материальных ресурсов. Поэтому одним из мировых трендов в этой области науки является сочетание экспериментальных и теоретических расчетов с использованием аппарата современной химической термодинамики. При этом нужно особенно подчеркнуть, что в случае систем с тугоплавкими элементами серьезный недостаток экспериментальных данных по термодинамическим свойствам фаз и фазовым равновесиям оказывает сильное влияние на прогностические способности разрабатываемых моделей. И этот недостаток сложно устранить даже при активном использовании результатов теоретических расчетов.

В докладе приведен обзор существующих термодинамических баз данных, принципах их построения и современном состоянии работ, проводимых по разработке баз данных с тугоплавкими элементами. Выделены некоторые проблемы, с которыми сталкивается разработчик таких баз во время критической оценки экспериментальных и теоретических данных; предложены возможные методы их решения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (№ 121031300039-1), МГУ имени М.В. Ломоносова.*

**Экспериментальное исследование термодинамики образования  
галогенидов перовскитного типа  $\text{CsPbX}_3$  (X – Cl, Br, I) и  
термодинамическое моделирование бинарных фазовых диаграмм с  
участием этих соединений**

Цветков Д.С., Мазурин М.О., Малышкин Д.А., Серeda В.В., Иванов И.Л.,  
Заславский А.А., Зуев А.Ю.  
*Уральский федеральный университет*  
*e-mail: dmitry.tsvetkov@urfu.ru*

Перовскитоподобные галогениды привлекли внимание как материалы высокоэффективных солнечных батарей. Однако, несмотря на весьма многообещающие фотоэлектрические характеристики, их фундаментальные физико-химические свойства исследованы недостаточно. Особенно это касается термодинамических свойств галогенидов  $\text{ABX}_3$  (A= $\text{CH}_3\text{NH}_3$ , формамидиний, Cs, Rb и др.; B=Sn, Pb; X = Cl, Br, I). Основной целью данной работы, таким образом, было исследование термодинамики образования галогенидов перовскитного типа  $\text{CsPbX}_3$  (X – Cl, Br, I) и их твердых растворов и термодинамическое моделирование бинарных диаграмм состояния:  $\text{CsX-PbX}_2$  и  $\text{CsPbX}_3\text{-CsPbX}'_3$  (X, X' – Cl, Br, I).

Стандартные энтальпии образования при 298.15 К галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  (X – Cl, Br, I) и их твердых растворов определены методом калориметрии растворения. Приращения энтальпии и изобарные теплоемкости измерены в диапазоне температур 298-800 К методом калориметрии сброса. Стандартные энтропии  $\text{CsPbX}_3$  (X – Cl, Br, I) при 298.15 К рассчитывали из результатов измерений ЭДС соответствующих гальванических элементов либо оценивали по линейным зависимостям  $S^\circ_i$  от  $\log(M_i)$ , где  $M_i$  – молярная масса перовскитоподобного галогенида. Стандартные функции Гиббса образования галогенидов  $\text{CsPbX}_3$  (X – Cl, Br, I) оценивали с использованием определенных энтальпий и энтропий образования. Также рассчитаны термодинамические параметры смешения твердых растворов  $\text{CsPbX-CsPbX}'_3$  (X, X' – Cl, Br, I). Проанализированы основные тенденции в изменении термодинамических функций в зависимости от химического состава и кристаллической структуры галогенидов перовскитного типа и сопоставлены с имеющимися результатами DFT-расчетов.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии построены (квази)бинарные фазовые диаграммы  $\text{CsX-PbX}_2$  и  $\text{CsPbX}_3\text{-CsPbX}'_3$  (X, X' – Cl, Br, I). Выполнено их термодинамическое моделирование.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект 24-23-00492.*

# Структура, нестехиометрия и тепловое расширение в слоистых двойных перовскитах $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$

Чжоу Т., Цветков Д.С., Бай Х.

УрФУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: tin.chzhou@urfu.ru

Сложные оксиды со структурой двойного перовскита и общей формулой  $\text{REBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где RE - редкоземельный металл, включая Y, обладают высокой общей и кислород-ионной проводимостью и способны к быстрому кислородному обмену, что делает эти материалы чрезвычайно перспективными для различных устройств преобразования и хранения энергии, например, твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и кислородпроницаемые мембраны [1].

Кобальтсодержащие двойные перовскиты были определены как превосходные катоды ТОТЭ. Однако важнейшим недостатком оксидов на основе кобальта является их высокий коэффициент теплового расширения (КТР) [2]. Низкая структурная стабильность и высокий коэффициент теплового расширения катода  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (YBCO) серьезно препятствуют его практическому применению в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах [3-4]. Кроме того, дороговизна кобальта еще больше препятствует его коммерциализации [2].

Поэтому целью нашего исследования является оценка влияния содержания железа в  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  на стабильность, термическую и химическую совместимость. Структурная стабильность и свойства теплового расширения  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  улучшаются одновременно за счет легирования Fe на место Co.

Образцы двойного перовскита  $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  (YBCF) были приготовлены глицерин-нитратным методом. Для синтеза образцов в качестве исходных материалов использовались следующие оксиды:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , Co и  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Чистота всех реактивов составляла 99,99 мас. %. Фазовый состав и стабильность приготовленных образцов были подтверждены методом порошковой рентгеновской дифракции. По результатам рентгенофазового анализа образцы при  $x=0.3$  и  $0.6$  в YBCF являются однофазными и кристаллизуются в тетрагональной структуре (пр.гр.  $\text{P4}/\text{mmm}$ ). Относительное изменение их кислородной нестехиометрии ( $\Delta\delta$ ) измеряли в широких диапазонах T и  $p\text{O}_2$  кулонометрическим титрованием [5]. Содержание кислорода в зависимости от T при атмосферном давлении также исследовалось методом термогравиметрии. Тепловое расширение образцов измеряли в диапазоне от  $25^\circ\text{C}$  до  $1000^\circ\text{C}$ .

## Литература

1. Yagovitin R. E., Tsvetkov D. S et al. *Membranes*, 2023, 13, 10.
2. Zhang H., Yao C., Di M., Zhang Z., Xia B., Sun Y., Shi F. *Ceramics International*
3. Liu J., Jin F. Yang X., Niu B., Li Y., He T. *Electrochimica Acta*, 2019, 297, 344-354.
4. Ivanov I. L., Zakiryanov P. O., Sereda V. V. et al. *Membranes*, 2022, 12, 1200.
5. Tsvetkov, D.S., Ivanov, I.L., Malyshkin, D.A., Zuev, A.Y. *Dalton Trans*, 2014, 43, 11862–11866.

## Термохимия точечных дефектов в продуктах переработки ОЯТ в молибдатных расплавах: моделирование *ab initio*

Чичеватов Г.Д.<sup>1,2</sup>, Стегайлов В.В.<sup>1,2</sup>, Артоболевский С.В.<sup>2,3</sup>, Медведев М.Н.<sup>3</sup>

1 - ОИВТ РАН, Россия, 125412, Москва, Ижорская ул., 13с2

2 - МФТИ (НИУ), Россия, 141701, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9

3 - АО «ВНИИИМ имени академика А.А. Бочвара», Россия, 123098, Москва, Рогова ул., 5а

e-mail: chichevatom.gd@phystech.edu

Исследование термохимических свойств оксидов системы U-Mo-O важно для понимания закономерностей фазовых превращений в процессах пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1]. В частности, от структуры и термодинамики точечных дефектов в этих соединениях должна зависеть эффективность отделения фаз, обогащенных по урану и плутонию, от соединений минорных актинидов (Am, Cm) и продуктов деления (Cs, Sr, La и др.).

Молибдат уранила  $UO_2MoO_4$  является преобладающим соединением в молибдатном расплаве U-Pu-MoO<sub>3</sub> [2]. Его строение и термодинамические свойства установлены в работах [3,4], известны попытки его моделирования *ab initio* [5]. Однако полноценных исследований точечных дефектов в подобных тернарных оксидах обнаружено не было. В настоящей работе произведены расчеты энергий образования нейтральных точечных дефектов в  $UO_2MoO_4$  из первых принципов.

Были рассмотрены вакансии и междоузлия урана, молибдена и кислорода. Энергии образования рассчитывались по формуле

$$\Delta E_d^{form} = E_d - E_0 \pm \mu_d. \quad (1)$$

Здесь  $E_d$ ,  $E_0$  — рассчитанные в рамках метода DFT+U(+SOC) энергии дефектной и бездефектной суперячеек соответственно, а  $\mu_v$  — химический потенциал добавляемого или удаляемого атома в пределах границ термодинамической стабильности  $UO_2MoO_4$  (методика подробно описана, например, в [6]). Расчеты выполнялись в программном пакете VASP [7-9] в базисе присоединенных плоских волн с PAW-псевдопотенциалами [10], функционалом PBEsol GGA [11],  $U_{eff} = 4.5$  эВ для f-орбиталей атомов урана и с учетом дисперсионной поправки D3 [12]. Параметры расчета были выбраны на основании лучшего воспроизведения структуры РСА [3] (макс. отклонение параметра решетки 4%, угла – менее 0.1%, отн. изменение межатомного расстояния – менее 10%). На основании полученных данных найдены концентрации дефектов в зависимости от парциального давления кислорода.

### Литература

1. Устинов О.А. *Атомная энергия*, 1997, 82(2), 100.
2. Устинов О.А. [и др.], *Радиохимия*, 1976, 18(1), 115.
3. Серёжкин В.Н., Ковба Л.М., Трунов В.К., *Кристаллография*, 1972, 17(6), 1127.
4. Dash S. [et al.], *J. Alloys Compd.*, 2000, 296(1), 166.
5. Ao B., *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(49), 29609.
6. Чичеватов Г.Д., Стегайлов В.В., *ЖЭТФ*, 2024, 166(3).
7. Kresse G., Hafner J., *Phys. Rev. B*, 1994, 49(20), 14251.
8. Kresse G., Furthmüller J., *Comput. Mater. Sci.*, 1996, 6(1), 15.
9. Kresse G., Furthmüller J., *Phys. Rev. B*, 1996, 54(16), 11169.
10. Blöchl P.E., *Phys. Rev. B*, 1994, 50(24), 17953.
11. Perdew J.P. [et al.], *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(13), 136406.
12. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L., *J. Comput. Chem.*, 2011, 32(7), 1456.

**Термодинамическое изучение процессов сорбции газообразного  
диметилформамида на металлоорганическом каркасе  
[Zn<sub>4</sub>(ndc)<sub>4</sub>(ur)<sub>2</sub>(dmf)]**

Чусова Т.П., Зеленина Л.Н., Сапченко С.А., Гельфонд Н.В.

*ИИХ СО РАН*

*e-mail: chu@niic.nsc.ru*

Давление насыщенного и ненасыщенного пара диметилформамида (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) в системе хозяин (металлоорганический каркас [Zn<sub>4</sub>(dmf)(ur)<sub>2</sub>(ndc)<sub>4</sub>]) – гость (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) измерено методом статической тензиметрии с мембранными нуль-манометрами в широком интервале давлений ( $60 \leq p, \text{ Па} \leq 19770$ ), температур ( $305 \leq T, \text{ К} \leq 459$ ) и концентраций ДМФА (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) ( $0.0730 \leq m_{\text{ДМФА}}/V, \text{ г дм}^{-3} \leq 0.7319$ ). Из экспериментальных данных получены температурные зависимости давления для процесса перехода гостя из каркаса хозяина в газовую фазу, определены энтальпии и энтропии этих процессов, рассчитано изменение энергии Гиббса в процессе связывания C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO с каркасом. На основе полученной информации были сделаны выводы о характере взаимодействий между металлоорганическим каркасом и диметилформамидом, а также проведено сравнение полученных результатов с изученными ранее процессами сорбции воды, бензола и ферроцена на [Zn<sub>4</sub>(dmf)(ur)<sub>2</sub>(ndc)<sub>4</sub>].

*Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 121031700314-5).*

## Молекулярная подвижность компонентов смеси глицерин-вода в микропористом мордените по данным молекулярно-динамического моделирования

Егоров А.В., Егорова М.И., Мизюлин Д.А., Шеляпина М.Г.  
СПбГУ, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9  
e-mail: marina.shelyapina@spbu.ru

Повышение эффективности катализаторов на основе цеолитов требует понимания взаимосвязи между структурой цеолита, особенностями локального упорядочения гостевых молекул в порах и связанными с этим изменениями в динамике адсорбированных частиц. Для решения такого рода задач одним из наиболее перспективных методов является молекулярно-динамическое моделирование. В данной работе этот подход использован для описания поведения компонентов смеси глицерин-вода в микропорах трехмерного цеолита со структурой морденита.

Моделирование проводилось с использованием пакета MDynaMix [1]. Моделируемые системы представляли собой состоящий из 16 (2×2×4) элементарных ячеек [2] фрагмент молекулярной структуры морденита, заполненный смесью молекул глицерина и воды при различном соотношении компонентов. Периодические граничные условия использовались во всех трех измерениях. Структура морденита рассматривалась как жесткая система. Взаимодействия между атомами морденита и гостевыми молекулами представляли собой сумму потенциалов Кулона и Леннарда-Джонса (6-12). Соответствующие параметры для атомов морденита были взяты из работ [3, 4], для молекулы глицерина – из работы [5], для описания молекул воды использовалась SPC-F модель молекулы воды [6]. Все системы моделировались в NVT-ансамбле при температуре 298 К. Время уравнивания составляло 1 нс, последующее моделирование – 1 нс. Также, для сравнительного анализа было проведено моделирование объемной фазы соответствующих смесей.

В рамках работы детально рассмотрены особенности локальной микроструктуры, а также подвижности гостевых молекул в микропорах трехмерного цеолита со структурой морденита при различном соотношении компонентов смеси глицерин-вода.

### Литература

1. Lyubartsev A.P., Laaksonen A. *Comp. Phys. Comm.*, 2000, 128, 565.
2. <https://www.iza-structure.org/databases/>
3. Grimme S. *J. Comput. Chem.*, 2006, 27, 1787.
4. Fang H., Kamakoti P., Ravikovitch P.I., et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 12882.
5. Egorov A.V., Lyubartsev A.P., Laaksonen A. *J. Phys. Chem. B*, 2011, 115, 14572.
6. Toukan K., Rahman A. *Phys. Rev. B*, 1985, 31, 2643.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-23-00448.

# Термодинамика молекулярного наслаивания $WO_3$ с использованием $WO_2Cl_2$ или $WOCl_4$ и $H_2O$ на поверхности $\beta$ -кristобалита

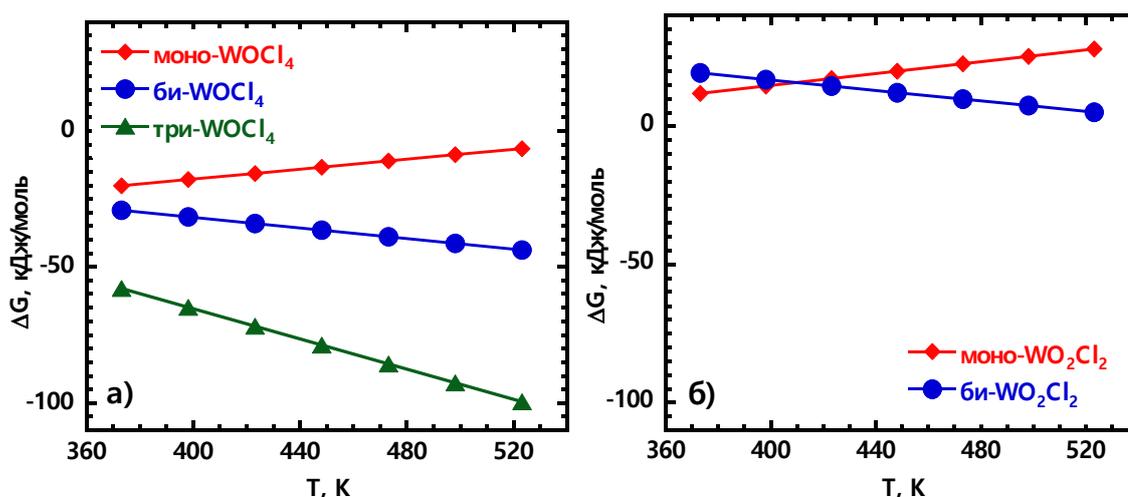
Штанчаева М.Г.<sup>1</sup>, Гаджимурадов С.Г.<sup>1</sup>, Сулейманов С.И.<sup>2</sup>, Абдулагатов И.М.<sup>1</sup>,  
Абдулагатов А.И.<sup>1</sup>

1 - Дагестанский государственный университет, Россия, 367000, Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а

2 - Институт физики ДФИЦ РАН, Россия, 367015, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94  
e-mail: shtanchaeva88@mail.ru

Триоксид вольфрама ( $WO_3$ ), используется в неэмиссионных индикаторных устройствах, инфракрасных (ИК) зеркалах, катализе и т.д. Предположительно тонкие пленки  $WO_3$  можно получить методом молекулярного наслаивания (МН) с использованием  $WO_2Cl_2$  или  $WOCl_4$  за счет поверхностных реакций с  $H_2O$ .

В данной работе выполнены квантово-химические расчёты изменения энергии Гиббса реакций молекулярного наслаивания  $WO_2Cl_2$  или  $WOCl_4$  и  $H_2O$  на поверхности  $\beta$ -кristобалита методом r2SCAN-3c [1], с использованием кластерных моделей поверхности  $SiO_2$  на основе сечения  $\langle 111 \rangle$  с параметрами  $\beta$ -кristобалита (в качестве псевдоатомов использованы атомы Н). Рассчитанные температурные зависимости энергии Гиббса реакций молекулярного наслаивания  $WO_2Cl_2$  и  $WOCl_4$  на поверхности  $SiO_2$  с образованием разнофункциональных (дентатных) структур (моно-, би-, три-) представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Рассчитанные температурные зависимости изменения энергии Гиббса реакций молекулярного наслаивания а)  $WOCl_4$  и б)  $WO_2Cl_2$  на поверхности  $\beta$ -кristобалита

Из анализа полученных данных можно заключить, что для газофазного  $WOCl_4$  реакции с поверхностными ОН-группами  $\beta$ -кristобалита преимущественно протекают би- и тридентатно. Реакции для газообразного реагента  $WO_2Cl_2$  с поверхностными ОН-группами термодинамически не выгодно, но с ростом температуры возможно образование би-дентатных структур.

## Литература

1. Grimme S., Hansen A., Ehlert S., Mewes J.M.. The Journal of Chemical Physics., r2SCAN-3c: A "Swiss army knife" composite electronic-structure method, 2021, 154.

# Природа NV центров в 6H-SiC по данным электронного парамагнитного резонанса и квантово-механическим расчётам

Шуртакова Д.В.<sup>1</sup>, Мурзаханов Ф.Ф.<sup>1</sup>, Мамин Г.В.<sup>1</sup>, Казарова О.П.<sup>2</sup>,  
Гафуров М.Р.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> - Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия

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

e-mail: darja-shurtakva@mail.ru

Благодаря своей сверхчувствительности квантовые датчики привлекают внимание современных ученых. Такие датчики могут обнаруживать даже мельчайшие изменения электрических и магнитных полей, температуры, давления, деформации, гравитации, времени и т.д. Высокий потенциал для дальнейшей разработки и реального применения имеют квантовые сенсоры на основе спиновых дефектов в карбиде кремния [1].

В данной работе представлено изучение NV-центров в 6H-SiC методом теории функционала плотности (ТФП), а также сравнение с полученными экспериментальными данными из анализа спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектр ЭПР и ДЭЯР (двойной электрон-ядерный резонанс) описывается спиновым гамильтонианом [2]:

$$H = g\mu_B \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + D(S_z^2 - 2/3) + E(S_x^2 - S_y^2) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y) + P(I_z^2 - 2/3), \quad (1)$$

где  $g$  - фактор спектроскопического расщепления,  $\mu_B$  — магнетон бора,  $\mathbf{B}$  – магнитное поле,  $D$  и  $E$  - значения тонкого расщепления, а  $S_{x,y,z}$  и  $I_{x,y,z}$  - квантовые проекции электронного и ядерного спинов (для азота  $S = 1$ ,  $I = 1$ );  $A$  и  $P$  - величины сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий ( $A_{\parallel} = a_{\text{iso}} + 2b$ ,  $A_{\perp} = a_{\text{iso}} - b$ ). Предложена модель NV-дефекта в 6H-SiC в позиции k2k1 (рисунок 1), где на основе распределения спиновой плотности рассчитаны значения:  $a_{\text{iso}} = -1,118$  МГц (изотропная Ферми),  $b = 64,45$  кГц (диполь-дипольная компонента) и  $C_q = 4/3 P = 2,6951$  МГц (константа квадрупольной связи). Данные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными из описания спектров ЭПР. Следовательно, данные ЭПР и ДЭЯР соответствуют отрицательно заряженному азот-вакансионному центру в 6H-SiC.

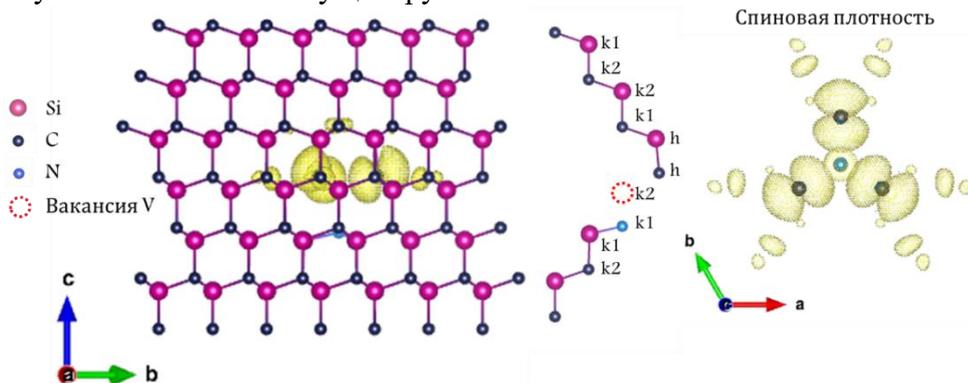


Рисунок 1. Модель NV-дефекта в 6H-SiC в позиции k2k1 и рассчитанная спиновая плотность

## Литература

1. Luo, Qin-Yue, et al. *Frontiers in Phys.*, 2023, 1270602.
2. Murzakhanov, F. F., et al. *J. Appl. Phys.*, 2023, 134, 12.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности – FZSM-2024-0010

## Теплопроводность твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , (M - щелочноземельные, R -редкоземельные элементы): кластерная модель

Попов П.А.<sup>1</sup>, Щелоков А.В.<sup>1</sup>, Федоров П.П.<sup>2</sup>

*1 - БГУ, Брянск, Россия*

*2 - ИОФ РАН, Москва, Россия*

*e-mail: alexandershchelokov@mail.ru*

Монокристаллы твердых растворов  $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$  (R=Y, Nd, Ho, Yb),  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  (R=Gd, Yb),  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  (R=Ce, La, Ho, Yb) и  $Ca_{1-x-y}Sr_xR_yF_{2+y}$  (R=Pr, Nd, Ho) выращены методом Бриджмена. В интервале температур 50-300 К стационарным методом продольного теплового потока определены значения их коэффициента теплопроводности  $k(T)$  [1]. Введение фторидов редкоземельных элементов в матрицы со структурой флюорита приводит к резкому падению теплопроводности, причем характер температурных зависимостей теплопроводности  $k(T)$  меняется от типичной для кристаллов к монотонно возрастающей с температурой, что присуще аморфным телам. Основным фактором, кардинально снижающим эту характеристику, является рассеяние тепловых фононов на крупных кластерах дефектов, образующихся при внесении в состав кристаллов с флюоритовой структурой трехвалентных РЗЭ. Количественное разнообразие эффектов коррелирует с видами образующихся кластеров в зависимости от конкретных РЗЭ и флюоритовых матриц.

Для количественной аппроксимации экспериментальных значений  $k(T)$  нами предложена математическая модель [2], базирующаяся на аддитивности вкладов в тепловое сопротивление исследованных образцов двух компонент - матрицы  $MF_2$  («кристаллическая составляющая») и высококонцентрированного гетеровалентного твердого раствора («аморфная составляющая»).

Формульное выражение модели имеет вид:

$$\frac{1}{k} = \frac{(1 - A)}{\beta \sqrt{\frac{k_0}{d}} \cdot \arctan\left(\frac{\sqrt{k_0 d}}{\beta}\right)} + \frac{A}{D + BT + CT^2}$$

Здесь A - вклад теплового сопротивления, связанный с внесением трехвалентных РЗ ионов и образования кластеров дефектов («аморфная составляющая»);  $\beta$  - параметр, зависящий от вида РЗ допанта;  $k_0$  - коэффициент теплопроводности нелегированного кристалла;  $d$  - концентрация РЗ допанта; D, B и C - коэффициенты полинома, описывающего «аморфную составляющую» коэффициента теплопроводности.

Апробация данного выражения для исследованных твердых растворов показало его адекватность в отношении существующих теоретических представлений о процессах теплопереноса в диэлектрических кристаллах и возможности его дальнейшего совершенствования с учетом особенностей кластерообразования.

## **Секция 4**

# **Свойство и применение материалов**



## Мультифункциональный фотокатализатор на основе наночастиц Cr-SnO<sub>2</sub> различной формы для удаления красителей из сточных вод

Агапов И.В., Подурец А.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П.,  
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: ivann.agapovv@gmail.com*

В настоящее время одной из серьезных проблем в области экологии является загрязнение сточных вод циклическими органическими соединениями (ЦОС). Один из перспективных безотходных методов очистки воды – это фотокатализ, который основан на разложении ЦОС под воздействием УФ излучения в присутствии наночастиц широкозонных полупроводников. Для повторного использования фотокатализатора необходимо проводить контроль загрязнения его поверхности продуктами разложения ЦОС; для проведения подобного контроля перспективно сделать материал фотокатализатора люминесцентным. Наиболее доступным и экономически выгодным подходом к реализации поставленной задачи является введение в структуру фотокатализатора люминесцирующего допанта; в данной работе в качестве допанта используется Cr<sup>3+</sup>, а в качестве матрицы – SnO<sub>2</sub> с толерантной к замещению структурой типа рутила; работа направлена на изучение взаимосвязи условий синтеза, структурных и морфологических параметров и фотокаталитических свойств наночастиц Cr-SnO<sub>2</sub>.

Для варьирования их параметров наночастицы были получены двумя методами: соосаждения и соосаждения с последующей гидротермальной обработкой. Концентрация допанта составляла 11 и 33 мол.%. Наночастицы были характеризованы с использованием комплекса методов (РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ, РФЭС, КР-спектроскопии, спектроскопии поглощения и отражения). Полученные образцы имеют сферическую (до обработки) и кубическую (после обработки) форму, размер частиц не превышает 5 нм. С использованием оригинальных расчетных подходов было установлено положение допанта в кристаллической решетке матрицы; рассчитаны и верифицированы зонные структуры и плотности электронных состояний; построены модели поверхности и изучены инициированные гидротермальной обработкой процессы самоорганизации сферических частиц в кубические; проведена оценка выраженности взаимодействий поверхность фотокатализатора – загрязнитель. Установлено наличие в образцах слабо выраженной собственной и интенсивной примесной люминесценции в области 700 – 800 нм.

Комплексное исследование фотокаталитических характеристик полученных материалов, включающее регистрацию фотодеградации и темновой адсорбции, ИК-спектров наночастиц после обработки, масс-спектров продуктов разложения и образующихся активных частиц было выполнено с использованием красителя метиленового голубого под УФ излучением. Наибольшую эффективность фотокатализа (88% деградации красителя за 90 минут) показали наночастицы кубической формы. Таким образом, мультифункциональные наночастицы Cr-SnO<sub>2</sub> представляют собой перспективный материал для эффективной и экологически чистой очистки сточных вод.

*Исследования были проведены на базе ресурсных центров «Инновационные технологии композитных материалов», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Вычислительный центр» Научного парка СПбГУ.*

## **Массивы полимерных микроигл для трансдермального введения лекарственных препаратов**

Адамович Д.С., Парфенович С.Е., Хмельницкий И.К., Тестов О.А.,  
Зотов К.Д., Поломарчук М.О.

СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, 197022, ул. Профессора Попова, дом 5, литера Ф  
e-mail: adamovichdaria5@gmail.com

Доставка лекарственных препаратов с помощью микроигл – высокоперспективный способ, позволяющий пройти через защитную преграду кожи гидрофильным макромолекулам. Иглы микронных размеров прокалывают роговой слой кожи, подводя препарат к эпидермису или верхнему слою дермы, откуда он беспрепятственно проникает в системный кровоток. Процедура сопровождается минимальными повреждениями кожи и быстрым ее заживлением. У человека не возникает чувства боли, что по сравнению с обычными инъекциями снижает риск инфицирования человека, а также может применяться самостоятельно и обеспечивает быстрое проникновение препарата в организм [1 – 3].

Были проведены исследования различных биорастовримых и набухающих материалов для создания массивов микроигл. Исследования включали в себя приготовление раствора на основе полимерных материалов, создание массивов микроигл по технологии микроформования, оценка воспроизводимости технологии изготовления микроигл, а также оценка механических, впитывающих и высвобождающих свойств.

В составе растворов для изготовления массивов микроигл использовались полимерные материалы: желатин, гиалуроновая кислота (ГК), поливинилпирролидон (ПВП). Также микроиглы были получены на основе измельченного изомальта путем его расплавления в объеме заполненной им мастер-формы. Массивы микроигл изготавливались на основе одно-, двух- и трехкомпонентных растворов.

На основе исследования перечисленных выше материалов и их комбинаций в растворах были сделаны следующие выводы:

- массивы микроигл на основе ГК и изомальта имеют наибольшую механическую прочность;
- массивы микроигл на основе ГК имеют внутренние механические напряжения, приводящие к отклонению геометрических параметров массива от соответствующих параметров мастер-формы;
- технология изготовления массивов микроигл на основе ГК и ПВП имеет наибольшую степень воспроизводимости микроигл с заданными геометрическими параметрами;
- массивы микроигл на основе желатина и ПВП впитывают и высвобождают наибольшее количество материала за заданный интервал времени, а также характеризуются быстрым растворением.

### **Литература**

1. Тестов О.А., Айвазян В.М., Хмельницкий И.К., Лучинин В.В., Гареев К.Г., Карелин А.М., Парфенович С.Е., Тестов Д.О., Холодкова Е.Е. *Микроиглы- гетерогенные интеллектуальные микросистемы для трансдермального мониторинга и коррекции состояния организма. Нано- и микросистемная техника*, 2023, 124-141 с.
2. Parfenovich S.E., Khmelnitskiy I.K., Lastun V.V., Aivazyan V.M., Gareev K.G., Testov D.O., Testov O.A. *Hydrogel-Forming Microneedles for Extracting Analytes from Biological Fluids 2023 International Conference on Electrical Engineering and Photonics (EExPolytech) 2023*, St. Petersburg

# Материалы для люминесцентной дозиметрии на основе литий-магниевых фторфосфатов

Акулов Д.А.<sup>1</sup>, Калинин М.О.<sup>1</sup>, Абашев Р.М.<sup>1,2</sup>, Медведева Н.И.<sup>1</sup>,

Сюрдо А.И.<sup>1,2</sup>, Келлерман Д.Г.<sup>1</sup>

1 - ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: akulov@ihim.uran.ru

Фторфосфаты щелочных и щелочно-земельных металлов являются новыми перспективными матрицами для создания люминесцентных светочувствительных материалов для твердотельной дозиметрии. Фторфосфаты позволяют объединить положительные характеристики широко используемых соединений на основе фторидов и фосфатов щелочных и щелочно-земельных металлов за счет одновременного присутствия обеих анионных группировок. В данной работе впервые рассмотрены оптические матрицы состава  $\text{LiNaMgPO}_4\text{F}$  и  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$  [1, 2], для них впервые установлена ширина запрещенной зоны, которая составляет 5.1 и 4 эВ соответственно. На основе первопринципных расчетов выдвинуто предположение о природе дефектов, участвующих в процессе стимулированной люминесценции.

Детальное изучение дозиметрических характеристик  $\text{LiNaMgPO}_4\text{F}$  и  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$  показало, что интенсивность термолюминесценции данных фторфосфатов значительно превышает таковую по сравнению с серийно-выпускаемым дозиметрическим материалом  $\text{LiF:Mg,Ti}$  (TLD-100) (Рисунок 1). Предложены эффективные пути улучшения дозиметрических характеристик фторфосфатов, такие как микроволновая термообработка при синтезе, изо- и гетеровалентное допирование. Обнаружено два механизма усиления термолюминесценции в литий-магниевом фторфосфате, допированном РЗЭ.

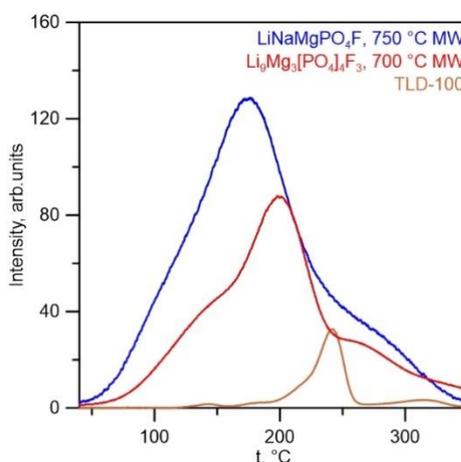


Рисунок 1. Кривые термолюминесценции для  $\text{LiNaMgPO}_4\text{F}$ ,  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$  и TLD-100

## Литература

1. Yahia H. B. et al. *J. Mat. Chem. A.*, 2014, 2 (16), 5858-5869.
2. Yahia H. B. et al. // *Dalton Trans.*, 2013, 43, 2044-2051.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-13-00121-П.

# Изучение адсорбции катионного красителя из водных растворов на нанопластинах графита и графита с использованием трехпараметрических моделей изотермы

Алиева С.Б.

Научно-исследовательский институт геотехнологических проблем нефти, газа и химии, AZ1010,  
Азербайджан, г. Баку, ул. Дилары Алиевой, 227  
e-mail: solmaz.aliyeva@yahoo.com

Очистка сточных вод, содержащих красители, имеет важное значение для защиты окружающей среды. Методы адсорбции с использованием углеродных материалов демонстрируют значительные успехи в этой области. Настоящее исследование посвящено адсорбции красителя акридинового желтого из водных растворов с использованием графита и графеновых нанопластин, анализируемой с помощью трехпараметрических изотермических моделей.

В предыдущей работе был детально описан синтез и структурные свойства графеновых нанопластин, полученных методом окислительного хлорофосфорилирования [1]. В этом исследовании проводились эксперименты по адсорбции акридинового желтого в статических условиях, используя массу адсорбента  $m_{адс}=0.015$  г и объем адсорбата  $V_{Акридиновый\ желтый}=0.015$  л при начальной концентрации красителя  $C_0$ (акридиновый желтый)=1.04–28.4 мг/л. После адсорбции равновесная концентрация красителя ( $C_p$ ) измерялась с помощью ультрафиолетового спектрофотометра (SPECORD 210 Plus) при длине волны 444 нм.

Полученные данные были проанализированы с использованием программы OriginPro 2015 и трехпараметрических изотермических моделей: Хана и Сипса. Модель Хана

описывается уравнением:  $q_p = q_x \frac{b_x C_p}{(1+b_x C_p)^{a_x}}$ , а модель Сипса-уравнением:  $q_p = \frac{q_{раc} C_p^{1/сп}}{1+a_c C_p^{1/сп}}$ , где

$q_c$  (мг/г)-максимальное адсорбированное количество красителя,  $a_c$  (л/г) и СП-константы Сипса,  $a_x$  и  $b_x$ -показатели степени и константа модели изотермы Хана, а  $q_x$  (мг/г)-максимальная адсорбционная емкость, рассчитанная по модели Хана.

Модель Сипса продемонстрировала хорошие результаты как для графитовых, так и для графеновых нанопластин. Для графита были получены значения:  $q_c=5.42$  мг/г,  $a_c=0.05$  л/г,  $1/СП=1.73$ ,  $R^2=0.99$ . Для графеновых нанопластин:  $q_c=7.25$  мг/г,  $a_c=0.15$  л/г,  $1/СП=1.42$ ,  $R^2=0.99$ . Максимальная адсорбционная способность графита составила 5.42 мг/г, а графеновых нанопластин-7.25 мг/г. Эти результаты подтверждают, что графеновые нанопластины обладают лучшей адсорбционной способностью по сравнению с графитом, что обусловлено различиями в их структурных свойствах, согласующимися с нашими предыдущими исследованиями [1].

Графеновые нанопластины, синтезированные методом окислительного хлорофосфорилирования, содержат примерно 40 графеновых слоев, в то время как графит состоит из 110 слоев (определенный на основе рентгенофазового анализа) [1]. Эти структурные различия обеспечивают большее количество активных центров на поверхности графеновых нанопластин, что способствует более высокой адсорбционной способности благодаря  $\pi$ - $\pi$  взаимодействиям с молекулами красителей. В результате, графеновые нанопластины показали более высокую адсорбционную способность к красителю акридиновому желтому по сравнению с графитом.

## Литература

1. Aliyeva S. J. *Chin. Chem. Soc.*, 2020, 67, 2071–2081.

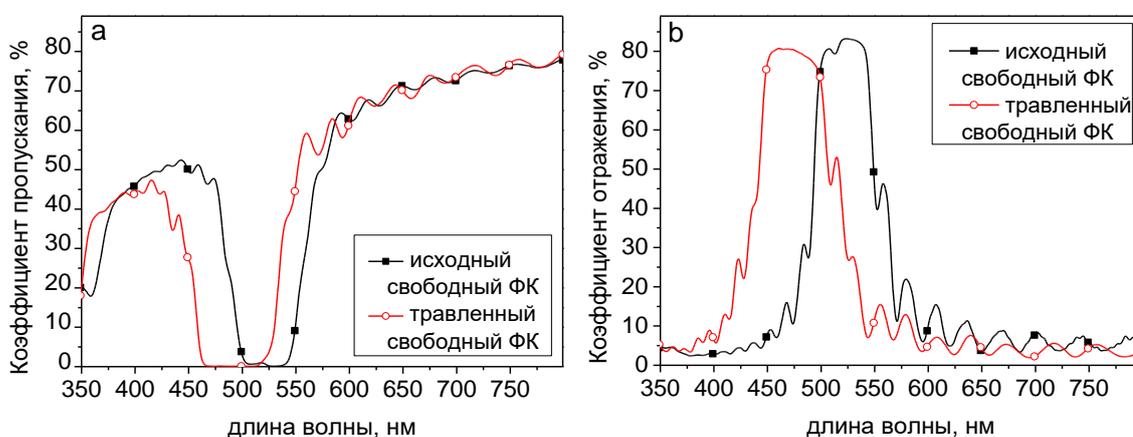
## Фотонно-кристаллические структуры анодного оксида алюминия

Гасенкова И.В., Мухуров Н.И., Андрухович И.М.

ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", Минск, Беларусь

e-mail: irini.andrukovich@gmail.com

Приведены результаты по формированию одномерных фотонно-кристаллических структур анодного оксида алюминия (АОА). Структуры получали в водных растворах серной кислоты и с добавлением различного количества этиленгликоля при периодически изменяющейся плотности тока с прямоугольной формой импульса. Определены свойства АОА (эффективный показатель преломления, оптическая толщина, пористость и др.) с использованием модели эффективной среды. Спектральное положение фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ) задавали величиной плотности электрического заряда, прошедшего в течение периода структуры (0,44, 0,59, 0,66 Кл/см<sup>2</sup>). Коэффициент пропускания понижается с 58% до 0,1%, коэффициент отражения достигает 83% для фотонного кристалла (ФК), полученного в электролите с 50 об.% этиленгликоля, величине плотности заряда периода 0,44 Кл/см<sup>2</sup>, количестве периодов 164 (рис. 1).



**Рисунок 1.** Спектры пропускания (а) и отражения (б) свободных от подложек образцов ФК АОА, сформированных в электролите с 50 об.% этиленгликоля и величине плотности заряда периода 0,44 Кл/см<sup>2</sup>

Увеличение количества периодов ФК приводит к гипсохромному сдвигу ФЗЗ. Установлено нарушение постоянства оптического периода вследствие химического травления пор в процессе формирования оксида. Рост пористости в верхних слоях структуры компенсировали уменьшением толщины каждого последующего периода структуры. Показано, что спектральное положение ФЗЗ изменяется при удалении алюминия для формирования свободных от подложки фотонно-кристаллических структур, а также при их последующем травлении. Травление структуры в водном растворе HCl и CuCl<sub>2</sub> в течение 15 мин приводит к смещению в сторону коротких длин волн на 56 нм (рис 1). Установлена зависимость величины смещения от состава травителя и времени травления. Определены угловые зависимости спектров зеркального отражения и координаты цвета и цветности с использованием МКО 1931г (XYZ) на диаграмме цветности. Установлено существенное различие колориметрических характеристик ФК при различных углах наблюдения и в средах с различающимися показателями преломления. Следует отметить, что ФК, сформированные в электролите с добавкой 50 об.% этиленгликоля, имеют не характерный для других полученных ФК развитый рельеф в виде выступов, что проявляется в изменении колориметрических характеристик и возникновении дополнительного цвета к основному.

## Изотопные H/D эффекты в изучении кинетики электродных процессов в системах с твердыми протонпроводящими электролитами

Антонова Е.П.<sup>1,2</sup>, Гордеев Е.В.<sup>1,2</sup>, Федорова К.А.<sup>1,2</sup>, Селиверстова О.Е.<sup>1,2</sup>

1 - ИВТЭ УрО РАН

2 - УрФУ

e-mail: antonova\_ek@list.ru

Протонпроводящие электролиты привлекают большое внимание исследователей в связи с возможностью их применения для создания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих при умеренно высоких температурах (500-700°C). Однако серьезным препятствием в случае использования протонпроводящих электролитов в ТОТЭ является высокая поляризация электродов при рабочих температурах устройства. Для разработки эффективно функционирующих электродов необходимо понимание механизма протекания электродного процесса и природы скорость-определяющих стадий. В случае систем с протонпроводящими электролитами возможно большое разнообразие маршрутов электрохимической реакции, как с участием протонов, так и без него. В связи с этим, использование изотопов водорода и обнаружение изотопных H/D эффектов при изучении электродной кинетики могут быть полезны для интерпретации полученных данных с точки зрения установления природы скорость-определяющих стадий электродного процесса. В рамках данной работы этот подход был реализован на примере электродного материала  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) в контакте с протонпроводящим электролитом  $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ .

Порошки материалов электрода и электролита были получены методом твердофазного синтеза. Электрохимическая активность электродов изучалась на симметричных электрохимических ячейках. Электроды BSCF формировались на несущем электролите методом трафаретной печати с последующей температурной обработкой при 1150°C в течение 2 ч. Электрохимические измерения проводились методом импедансной спектроскопии (EIns P-40X) в температурном интервале 500-700°C, в атмосфере, увлажненной  $H_2O$  и  $D_2O$ . Спектры импеданса регистрировались в диапазоне частот 300 кГц-0.015 Гц при амплитуде переменного напряжения 50 мВ. Последующий анализ данных был выполнен методом распределения времен релаксаций (DRT).

Установлено, что поляризационное сопротивление электродов в воздушной атмосфере, увлажненной  $D_2O$ , превышает таковое в атмосфере, содержащей  $H_2O$  во всем изученном интервале температур, при этом энергия активации поляризационного сопротивления также увеличивается. Анализ данных методом DRT показал, что электродный процесс в исследованных системах является многостадийным, при этом при смене  $H_2O$  на  $D_2O$  механизм электродной реакции не меняется. Наибольший вклад в поляризационное сопротивление вносят процессы, регистрирующиеся в области низких частот, и их парциальные вклады в общее поляризационное сопротивление изменяются при изменении парциального давления кислорода в газовой фазе и смене  $H_2O$  на  $D_2O$ . На основании установленных закономерностей в докладе обсуждаются возможные механизмы электродного процесса в исследованной системе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №24-23-00238, <https://rscf.ru/project/24-23-00238/>.*

## Сложные оксиды титана и церия – новые пигменты с фотопротекторными свойствами

Арбанас С.<sup>1</sup>, Колесник И.В.<sup>1,2</sup>

1 - МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

2 - ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 31  
e-mail: s-arb@mail.ru

Применение пигментов на основе чистых оксидов титана (IV) в декоративной и уходовой косметике в качестве фотопротекторного материала затруднено высокой фотокаталитической активностью. Под воздействием солнечного света на поверхности частиц оксидов образуются активные формы кислорода, способные не только окислять компоненты косметических средств, но и вызывать окислительный стресс клеток кожи. Внедрение в состав композиции антиоксиданта позволит достигнуть подавления фотокаталитической активности неорганических пигментов. За последнее десятилетие  $\text{CeO}_2$  зарекомендовал себя в качестве антиоксиданта с фотопротекторными свойствами, сравнимыми с  $\text{TiO}_2$ . Поэтому целью нашей работы стал синтез сложных оксидов титана и церия и композитов на их основе с соотношением  $\text{Ti}:\text{Ce}=1:1$  и разработка методов получения фотопротекторных эмульсий на основе этих оксидов.

Слабоагрегированные нанокристаллические материалы были получены при использовании гидротермального синтеза при  $180^\circ\text{C}$  в течении 6–48 ч. В качестве прекурсоров, содержащих Ti и Ce, были выбраны  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$  и  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , в качестве регуляторов pH использовали NaOH и KOH. Полученные пигменты были охарактеризованы методами порошковой РД и ПЭМ, спектроскопией поглощения в УФ – ВИД диапазоне. Цветовые характеристики материалов были определены по международному стандарту ISO 11664-4.

Согласно данным растровой и просвечивающей микроскопии, в ходе гидротермального синтеза образуются пластинчатые структуры или свитки, а фазовый состав образцов соответствует  $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ce}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_{9-y}$ ,  $\text{CeO}_2$  или их смесям. В ходе работы была установлена зависимость микроструктуры и фазового состава от природы и концентрации используемой щелочи, времени гидротермальной обработки. Образцы, содержащие фазу титаната церия, обладают высокими значениями солнцезащитного фактора (до 10,7) и незначительной фотокаталитической активностью.

Для получения эмульсий были использованы эмульгаторы на основе полирицинолеата и рицинолеата полиглицерил-3 (эмульсия «вода в масле»), цетеарилового спирта и цетеарилгликозида (Montanov–68), сорбитан моностеарата (SPAN–60), аргининовой соли цетилфосфата (эмульсия «масло в воде»). В последнем случае были получены стабильные эмульсии, содержащие до 10 масс.% диоксида титана или титаната церия.

Фотопротекторные свойства титанатов церия, распределенных в глицерине и в эмульсиях на основе аргининовой соли цетилфосфата, были определены по международному стандарту ISO 24443-2016 и оказались в 1,8–2,5 раза выше солнцезащитного фактора эмульсий, содержащих коммерчески доступный оксид титана.

Таким образом, сложные оксиды титана и церия – перспективные оксидные пигменты, обладающие высокими фотопротекторными характеристиками, а аргининовая соль цетилфосфата представляет собой наиболее перспективный эмульгатор.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 23-73-10088.*

## Фосфаты титана и редкоземельных элементов как катализаторы конверсии этанола

Асабина Е.А.<sup>1</sup>, Жукова А.И.<sup>2</sup>, Седов В.А.<sup>1</sup>, Петьков В.И.<sup>1</sup>, Осауленко Д.А.<sup>2</sup>

1 - ННГУ, Нижний Новгород, Россия

2 - РУДН, Москва, Россия

e-mail: elena.asabina@inbox.ru

Для разработки высокотехнологичных керамических функциональных материалов представляют интерес сложные фосфаты структурного типа  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (NZP/NASICON) [1, 2]. Они характеризуются устойчивостью к действию высоких температур и перепадов температур, ионной проводимостью, а в последние годы активно изучаются их люминесцентные и каталитические характеристики [3, 4].

В настоящей работе синтезированы фосфаты  $\text{R}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{La, Sm, Dy}$ ) и изучены их каталитические свойства в процессах конверсии этанола. Синтез образцов проведен методом Печини. Порошки изучены с помощью рентгенографии (Shimadzu XRD-6000), ИК-спектроскопии (Shimadzu FTIR-8400S), низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (Micromeritics TriStar-3020). Каталитические эксперименты (240–400°C) проводили в реакторе проточного типа с последующим газохроматографическим анализом продуктов (Хроматэк–Кристалл 5000).

Согласно результатам, фосфаты  $\text{R}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{La, Sm, Dy}$ ) кристаллизовались в структурном типе NZP/NASICON. Исследование методом Ритвельда показало, что каркас их структуры образован полиэдрами  $\text{TiO}_6$  и  $\text{PO}_4$ , а ионы  $\text{R}^{3+}$  занимают один из типов октаэдрически координированных полостей. Основными направлениями конверсии этанола на изученных катализаторах были внутри- и межмолекулярная дегидратация, причем с ростом температуры возрастала селективность в отношении реакции образования этилена, а селективность по диэтиловому эфиру, напротив, уменьшалась (рис. 1). В ряду  $\text{La}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Dy}^{3+}$  ( $\downarrow$  радиуса) наблюдалось возрастание как степени конверсии спирта, так селективности процесса его внутримолекулярной дегидратации.

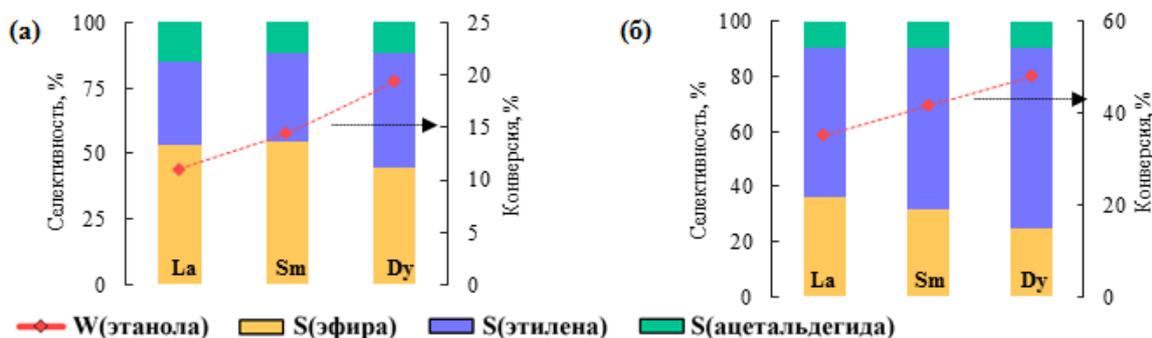


Рисунок 1. Степень конверсии этанола и селективность образования продуктов конверсии на катализаторах  $\text{R}_{0.33}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{La, Sm, Dy}$ ) при 360 (а) и 400°C (б).

### Литература

1. Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G. et al. *J. Mater. Sci.*, 2011, 46, 2821.
2. Wang, J., He, T., Yang, X. et al. *Nat. Commun.*, 2023, 14, 5210.
3. Kaiwen Zh., Qiliang G., Chao Li et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 446(4), 137324.
4. Zhukova A.I., Asabina E.A., Kharlanov A.N. et al. *Catalysts*, 2023, 13(1), 185.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

# Синтез и физико-химические свойства мультиэлементных пирохлоров на основе танталата и ниобата висмута

Баданина К.А., Паршукова К.Н., Жук Н.А.

СГУ им. Путирина Сорокина  
e-mail: badanina-ksenia@mail.ru

Синтетические пирохлоры на протяжении нескольких десятков лет являются предметом особого внимания ученых из-за широкого спектра практически полезных свойств, варьируемых в зависимости от химического состава соединений. Пирохлоры известны не только как катализаторы, ионные и сверхпроводники, они обладают диэлектрическими, электрооптическими и пьезоэлектрическими свойствами. Толерантность кристаллической структуры к вакансиям в анионной и катионной подрешетках позволяет значительно варьировать химический состав и получать соединения с различными физико-химическими свойствами. Сравнительно невысокая температура синтеза висмутсодержащих пирохлоров, превосходные диэлектрические свойства и химическая инертность по отношению к Ag-электродам делает их перспективными материалами для изготовления многослойных керамических конденсаторов, электронных компонентов и устройств для СВЧ-диапазона, а также фотокатализаторов. В связи с этим нахождение закономерностей в триаде состав-структура-свойство, синтез новых пирохлоров и исследование их свойств является весьма актуальной задачей.

В настоящей работе впервые были получены мультиэлементные пирохлоры (пр.гр.  $Fd-3m$ ) на основе танталата/ниобата висмута, содержащие в эквимольных количествах атомы переходных 3d-элементов. Процессы фазообразования изучены на примере образцов  $\text{Bi}_2\text{Cr}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{Nb}_2\text{O}_{9+\Delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Nb}_2\text{O}_{9+\Delta}$  и  $\text{Bi}_{2-1/3}\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$  [1-3]. Детально исследованы оптические и электрические свойства для ряда мультиэлементных пирохлоров, в том числе сложного оксида  $\text{Bi}_{2-1/3}\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$  [4]. Результаты исследований открывают перспективу целенаправленной химической сборки сложных мультиэлементных соединений, перспективных в качестве диэлектрических материалов и фотокатализаторов.

## Литература

1. Rylchenko E.P., Makeev B.A., Sivkov D.V., Korolev R.I., Zhuk N.A. Features of phase formation of pyrochlore-type  $\text{Bi}_2\text{Cr}_{1/6}\text{Mn}_{1/6}\text{Fe}_{1/6}\text{Co}_{1/6}\text{Ni}_{1/6}\text{Cu}_{1/6}\text{Ta}_2\text{O}_{9+\Delta}$ . *Letters on Materials*, 2022, 12, 486–492.
2. Zhuk N.A., Makeev B.A., Krzhizhanovskaya M.G., Nekipelov S.V., Sivkov D.V., Badanina K.A. Features of the phase formation of Cr/Mn/Fe/Co/Ni/Cu codoped bismuth niobate pyrochlore. *Crystals*, 2023, 13, 1202.
3. Zhuk N.A., Badanina K.A., Korolev R.I., Makeev B.A., Krzhizhanovskaya M.G., Kharton V.V. Phase formation of Co and Cr co-doped bismuth niobate with pyrochlore structure. *Inorganics*, 2023, 11, 288.
4. Parshukova K.N., Sekushin N.A., Makeev B.A., Krzhizhanovskaya M.G., Koroleva A.V., Zhuk N.A. Synthesis and dielectric properties, XPS spectroscopy study of high-entropy pyrochlore. *Letters on Materials*, 2022, 12(4s), 469–474.

## Гигантское магнитосопротивление и магнитное состояние дихалькогенидов титана, интеркалированных атомами железа

Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>, Селезнева Н.В.<sup>2</sup>, Шерокалова Е.М.<sup>2</sup>

1 - Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: baranov@imp.uran.ru

Слоистые дихалькогениды переходных ( $T$ ) металлов  $M_xTX_2$  ( $X = S, Se$ ), интеркалированные 3d-атомами ( $M$ ), имеющими магнитный момент, можно рассматривать как аналог искусственных многослойных структур, поскольку слои  $M$ -слои разделены немагнитными слоями. Интеркаляция атомов железа между трехслойными блоками  $X-Ti-X$  в дихалькогенидах титана сопровождается изменениями межатомных расстояний и при  $x \geq 0.25$  возникновением различных сверхструктур по отношению к базовой структуре  $NiAs$  из-за упорядочения атомов  $Fe$  в слоях. Согласно предыдущим исследованиям, соединения  $Fe_xTiS_2$  и  $Fe_xTiSe_2$ , интеркалированные атомами  $Fe$ , проявляют магнитные состояния типа спинового или кластерного стекла при небольшом содержании внедренных атомов ( $x < 0.25$ ), а при более высоких содержаниях железа в этих соединениях формируется дальний магнитный порядок [1]. Нами проведены исследования магнитной восприимчивости, намагниченности, и магнитосопротивления соединений  $Fe_xTiS_2$  ( $0.15 \leq x \leq 0.75$ ) на поликристаллических образцах, полученных методом твердофазных реакций. Для выяснения вопроса о том, как тип халькогена в матрицах  $TiX_2$  влияет на магнитный порядок в подсистеме интеркалированных атомов, были исследованы также образцы  $Fe_{0.5}TiS_{2-y}Se_y$  с замещением по анионной подрешетке методами порошковой нейтронографии. Установлено, что изменение электросопротивления соединений  $Fe_xTiS_2$  с  $x \leq 0.5$  с температурой носит металлический характер с выраженными аномалиями вблизи температуры магнитного упорядочения. При низких температурах приложение магнитного поля сопровождается гигантским магнитосопротивлением ( $|\Delta\rho/\rho|$  до 35% [2]). Совместный анализ данных по магнитосопротивлению и нейтронной дифракции показал, что при содержании железа  $x \approx 0.25-0.28$  и  $x \approx 0.45-0.50$  соединения  $Fe_xTiS_2$  обладают антиферромагнитным (АФМ) упорядочением и испытывают под действием приложенного поля фазовые переходы 1-го рода в ферромагнитное (ФМ) состояние. Обнаружено, что эти АФМ-ФМ превращения сопровождаются гистерезисом, большими изменениями электросопротивления и носят необратимый характер. Изменения электросопротивления при таких переходах объясняются перестройкой электронной структуры при индуцированных магнитным полем изменениях магнитного порядка. Полученные результаты показывают, что на магнитные и транспортные свойства соединений  $Fe_xTi(S,Se)_2$  наряду с концентрацией внедренных атомов железа влияет их распределение в катионных слоях, а также замещение по анионной подрешетке.

### Литература

1. N.V. Baranov, N.V. Selezneva, V.A. Kazantsev, Phys. Met. Metallog. 119, 1301 (2018)
2. N V Selezneva et al., . Physical Review Materials, 7, 014401(2023)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00158).

## **Влияние помола на свойства порошков стабилизированного диоксида циркония для формирования биосовместимой керамики**

**Бастриков Р.М., Тюшняков М.И., Поливода Д.О., Машковцев М.А.**

*УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Россия, 620002, Екатеринбург, Мира ул., 19*

*e-mail: romanbastrikov@gmail.com*

Несмотря на давнюю известность диоксида циркония как материала в ортопедической хирургии и стоматологии, до сих пор в научно-технической литературе скупо освещены моменты влияния той или иной стадии производства порошка диоксида циркония на конечные его свойства и прочность готовой циркониевой керамики различного назначения. В данной работе было исследовано влияние стадии помола на свойства порошка стабилизированного диоксида циркония для формирования в дальнейшем керамики медицинского назначения. С помощью метода соосаждения получали порошок диоксида циркония при контроле уровня  $\text{pH}=8$ . Получившийся осадок промывали, подвергали термальной обработке, фильтровали, сушили и обжигали при разных температурах: 1050, 1100, 1150, 1200 °С. Далее проводили помол всех образцов в течение 2 ч. в планетарной мельнице. Образцы до помола и после помола исследовали на размер частиц, фазовый состав и распределение пор методами лазерной дифракции, рентгенофазового анализа и метода газовой сорбции/десорбции азота соответственно.

Гранулометрический состав показал, что эффективнее всего прошел помол у порошка, обожженного при 1050 °С, средний размер частиц составил 0,52 мкм. Тогда как у образца, обожженного при 1200 °С, средний размер частиц составил 1,28 мкм, агрегаты очень плотные и тяжело поддаются помолу. Для достижения эффективного уровня помола образцов, обожженных при высоких температурах, требуется повышать длительность помола, что может сопровождаться включением частиц материала стакана в структуру образца.

Исследование фазового состава кристаллической структуры показало, что образовавшаяся доля тетрагональной модификации у всех образцов после обжига (1050, 1100, 1150, 1200 °С) составляет в среднем 70%. В процессе помола у всех образцов доля тетрагональной модификации снижается, тогда как моноклинной значительно увеличивается. Заметнее всего происходит увеличение доли моноклинной модификации у образца, обожженного при 1050 °С, с 18%  $m\text{-ZrO}_2$  перед помолом и до 60%  $m\text{-ZrO}_2$  после помола. При этом ОКР всех образцов в процессе помола снижается и наибольшее снижение ОКР происходит у образца 1200 °С, с 50,9 нм перед помолом, до 19,0 нм после помола. Незначительнее же происходит снижение ОКР в процессе помола у образца, обожженного при 1050 °С, с 38,4 нм перед помолом, до 30,2 нм после помола.

С помощью метода газовой сорбции/десорбции азота выявили, что в процессе помола происходит увеличение удельной площади поверхности материала и его пористости. Наибольший рост удельной площади поверхности происходит у образца, обожженного при 1050 °С, с 6,7 м<sup>2</sup>/г до 22,0 м<sup>2</sup>/г, тогда как наибольшее увеличение пористости порошка диоксида циркония показывает образец 1200 °С, с 0,0085 г/см<sup>3</sup> до 0,0359 г/см<sup>3</sup>. Исходя из анализа петель гистерезиса, эффективнее всего помол прошел у образцов 1150 и 1200 °С. Петли имеют ярко выраженные пики, распределение пор по размеру достаточно широкое. Таким образом, стадия помола при производстве порошка диоксида циркония является важной технологической стадией, влияющей не только на гранулометрический состав, а также на фазовый, удельную площадь поверхности, пористость и распределение пор. При варьировании условий помола можно достигать некоторых свойств керамики.

# Механохимический синтез многокомпонентных сплавов для пиролиза углеводородов с получением углеродных наноматериалов

Бауман Ю.И.<sup>1</sup>, Шивцов Д.М.<sup>1,2</sup>, Афонникова С.Д.<sup>1</sup>, Попов А.А.<sup>3</sup>,  
Шубин Ю.В.<sup>2,3</sup>, Мишаков И.В.<sup>1,2</sup>

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

3 - Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: bauman@catalysis.ru

Углеродные наноструктурированные материалы (УНМ) уже проявили себя как перспективные добавки для создания композиционных изделий с улучшенными механическими и физическими свойствами. Наш коллектив активно развивает подход к получению УНМ путём разложения углеводородов с использованием массивных металлов подгруппы железа и сплавов на их основе. [1]. Процесс механохимического сплавления рассматривается как простой и эффективный способ, позволяющий получать порошки сплавов, в том числе содержащих пять или более металлов [2].

В докладе будут представлены результаты синтеза многокомпонентных сплавов методом механохимического сплавления  $[\text{NiCoFe}] + \text{M}_{1,2}$  ( $\text{M}_{1,2} = \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Ta}$ ). По предварительным данным, механохимическое сплавление Ni, Co, Fe и Cu порошков при ускорении мелющих тел  $a \sim 80\text{g}$  в течение 20 мин позволяет получить однофазные  $[\text{NiCoFe}]_{\text{Cu}x}$  ( $x = 5\text{-}35$  ат. %) твёрдые растворы на основе гцк-решётки никеля (рис. 1А). В работе также будет рассмотрено влияние условий синтеза на каталитические свойства полученных образцов в процессе пиролиза углеводородов с получением волокнистых углеродных наноматериалов (рис. 1Б).

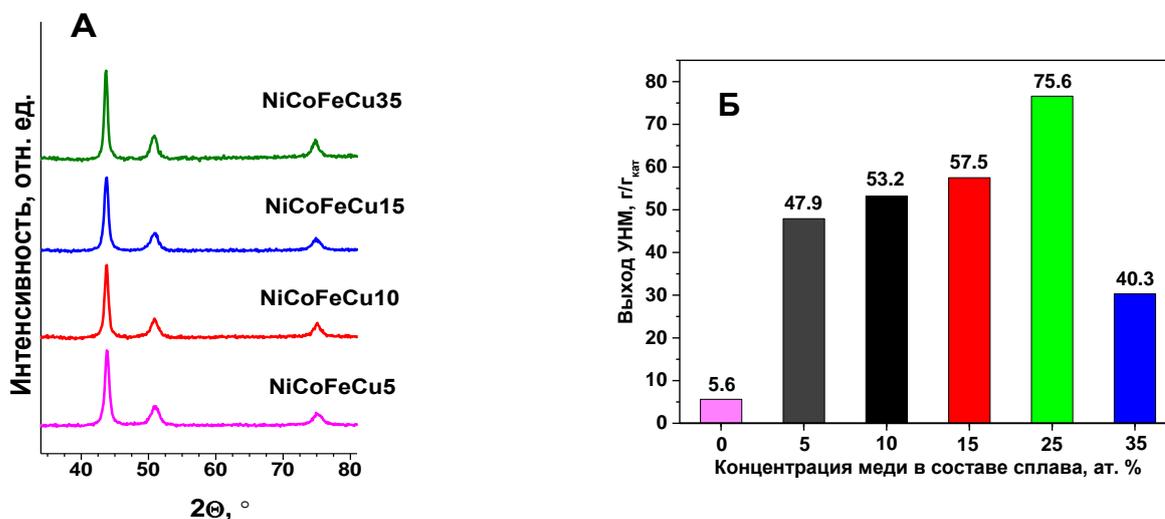


Рисунок 1. А) Дифрактограммы в области  $2\theta = 30^\circ\text{--}80^\circ$  образцов  $[\text{NiCoFe}]_{\text{Cu}x}$  ( $x = 5\text{--}35$  ат. %), полученных методом МХС. Время сплавления – 20 мин.

Б) Зависимость выхода УНМ от концентрации меди в составе многокомпонентного сплава.  $\text{C}_2\text{--C}_4/\text{H}_2$ ,  $650^\circ\text{C}$ , 30 мин

## 1. Литература

- Mishakov I.V., Bauman Y.I., Korneev D.V., Vedyagin A.A. *Top. Catal.*, 2013, 56(11), 1026.
- Salifu S., Apata Olubambi P.A. *Int J Lightweight Mater Manuf.*, 2024, 7(1), 97.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 22–13–00406.

## Магнитные частицы для сепарации немагнитных дисперсных примесей из водной среды

Бахтеева Ю.А.<sup>1</sup>, Медведева И.В.<sup>1,2</sup>, Филинкова М.С.<sup>1</sup>, Бызов И.В.<sup>1</sup>,  
Подвальная Н.В.<sup>3</sup>

1 - Институт физики металлов УрО РАН

2 - Уральский государственный горный университет

3 - Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: bakhteeva@inbox.ru

Сепарация дисперсных частиц из жидких сред является важной стадией многих технологических процессов, используемых в водоочистке, биотехнологиях, и др. Для отделения немагнитных частиц от жидкости может быть применена магнитная сепарация при реализации их гетероагрегации с магнитными агентами. Агентами сепарации служат композитные наночастицы со структурой магнитное ядро-оболочка, движением которых можно управлять под действием неоднородного магнитного поля. Покрывающий слой должен иметь состав и структуру, обеспечивающие эффективную гетероагрегацию с целевыми немагнитными примесями.

В работе изучены условия магнитной сепарации из воды немагнитных наночастиц оксида титана ( $\text{TiO}_2$ , 25 нм) и микрочастиц пластиков полиэтилена (PE, 10-100 мкм) и полиэтилентерефталата (PET, 10-30 мкм) с помощью магнитных агентов с ядром на основе железа или магнетита с покрывающим слоем различных составов -  $\text{Fe-C-NH}_2$ ,  $\text{Fe-C-SO}_3\text{H}$ ,  $\text{Fe-C-COOH}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-NH}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -желатин. Предложены условия синтеза магнитных агентов с оптимальными свойствами для захвата и магнитной сепарации дисперсных примесей из водных растворов. Показано, что размер образующихся гетероагрегатов определяется концентрацией и гидродинамическим размером магнитных агентов и целевых частиц, составом водной фазы (рН, наличие ионов солей, ПАВ). На эффективность гетероагрегации могут оказывать влияние свойства поверхности целевых частиц (заряд, смачиваемость). Установлены условия извлечения не менее 95% частиц  $\text{TiO}_2$ , PE и PET из водных сред, содержащих ионы солей и ПАВ, в низкоградиентном режиме магнитной седиментации и высокоградиентном режиме - магнитной фильтрации.

*Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы "Магнит", № 122021000034-9, "Давление", № 122021000032-5, № 124020600024-5).*

# Оптические свойства и диэлектрическая проницаемость фторидоборатов с $\{Ba_{12}(BO_3)_6\}^{6+}$ каркасом

Беккер Т.Б.<sup>1,2</sup>, Давыдов А.В.<sup>1,2</sup>, Рядун А.А.<sup>2,3</sup>, Хамоян А.Г.<sup>1</sup>

1 - ИГМ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Коптюга, 3

2 - НГУ, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

3 - ИНХ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, 3

e-mail: t.b.bekker@gmail.com

Основой структуры рассматриваемых боратов является каркас  $\{Ba_{12}(BO_3)_6\}^{6+}$  с каналами вдоль оси *c*, сложенными антикубическими и кубическими полостями из атомов бария. В соединениях  $Ba_{12}(BO_3)_6[NaF_4][BO_3]$  (NBVF) и  $Ba_{12}(BO_3)_6[LiF_4][BO_3]$  (LBVF), кристаллизующихся в тетрагональной пространственной группе  $P4_2bc$  [1], в антикубических полостях находятся группы  $[NaF_4]^{3-}$  и  $[LiF_4]^{3-}$ , соответственно, в кубических – группы  $[BO_3]^{3-}$ . Кристаллы указанных фаз выращивали из высокотемпературных растворов, а также синтезировали методом твердофазного синтеза. Установлено, что оптические свойства кристаллов определяются концентрацией собственных дефектов и зависят от состава исходного высокотемпературного раствора [2,3]. Кристаллы характеризуются наличием *линейного дихроизма* (Рисунок 1). Также установлено, что в зависимости от состава исходного высокотемпературного раствора изменяется диэлектрическая проницаемость кристаллов. Диэлектрическая проницаемость NBVF в направлении, перпендикулярном оптической оси, составляет 319(5), что является небывало высоким значением для кристаллов боратов [3]. Кристаллы боратов с  $\{Ba_{12}(BO_3)_6\}^{6+}$  каркасом характеризуются высокой изоморфной емкостью, что позволяет направленно изменять функциональные свойства. Проведены исследования люминесцентных свойств кристаллов, легированных ионами редкоземельных элементов [4]. Показано, что квантовый выход красного свечения кристаллов NBVF, солегированных ионами  $Eu^{3+}$  и фосфора, при возбуждении длиной волны 395 нм достигает 90 %.



**Рисунок 1.** Фотографии кристалла (28 × 28 × 15 мм) NBVF и изготовленной из него призмы (9 × 15 × 7 мм) для измерения двулучепреломления, белый свет.

## Литература

1. Bekker T. B., Rashchenko S. V., Solntsev V. P. et al., *Inorg. Chem.*, 2017, 56 (9), 5411.
2. Bekker T. B., Inerbaev T. M., Yelisseyev A. P. et al., *Inorg. Chem.*, 2020, 59 (18), 13598.
3. Bekker T. B., Khamoyan A. G., Davydov A. V., et al, *Dalton Trans.*, 2024, DOI: 10.1039/D4DT01380H.
4. Bekker T. B., Ryadun A. A., Davydov A. V., et al, *Dalton Trans.*, 2023, 52 (24), 8402.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00252, <https://rscf.ru/project/24-19-00252/>.

# Влияние температуры отжига на характеристики пористого нанокompозита С-Fe-Co на основе ИК-пиролизованного хитозана

Биндюг Д.В.

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

В настоящее время все большее внимание ученых уделяется исследованиям, касаемым нанообъектов. Одними из самых изучаемых свойств наноразмерных материалов являются каталитические, так как активность таких катализаторов в сравнении с более крупными аналогами проявляется гораздо сильнее. Каталитические свойства материала возможно регулировать, варьируя такие параметры, как химический состав металлических частиц, тип решетки, степень её дефектности, форма, размеры и морфологию самих частиц. Среди наиболее распространенных и в то же время доступных по цене металлов-катализаторов можно выделить кобальт и железо [1].

Целью работы являлось получение пористых нанокompозитов С-Fe-Co на основе ИК-пиролизованного хитозана и изучение зависимости их фазообразования, морфологии и дисперсности от температуры отжига.

Суть метода ИК-пиролиза заключается в одновременной карбонизации хитозана с образованием углеродной матрицы и восстановлении металлов с образованием биметаллических наночастиц под действием ИК-излучения. Для активации поверхности углеродной матрицы был проведен повторный отжиг образцов с предварительной пропиткой их щелочью. Получены образцы с исходным содержанием металлов по отношению к массе полимера, равным 5 %, мольным соотношением Fe : Co = 1 : 1, мольным соотношением углерода и использовавшейся щелочи C: KOH = 3 : 1 и температурой отжига, равной 500, 600, 700 и 800 °С.

Рентгенофлуоресцентный анализ подтвердил, что в образцах сохраняется заданное соотношение компонентов Fe : Co, т.е. 1 : 1.

Рентгенофазовый анализ показал присутствие во всех образцах ОЦК-фазы, являющейся твердым раствором Fe-Co. с содержанием 53 атомных долей, % Co, и параметром решетки, равным 0,2853 нм. Содержание компонентов в ОЦК-фазе определено по зависимости параметра решетки твердого раствора FeCo от содержания кобальта, построенной на основе экспериментальных данных [2]. Средний размер ОКР в образцах варьируется от 14 до 25 нм.

Методом просвечивающей электронной микроскопии определены средние размеры биметаллических частиц, которые составили от 13 до 24 нм.

Методом Брюнера-Эммета-Теллера измерена удельная площадь поверхности образцов, которая равна от 352 до 714 м<sup>2</sup>/г.

## Литература

1. Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н. и др. *Химическая физика*, 2021, 40(6), с. 18 – 26.
2. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов: Справочник. Киев: Наукова думка, 1986. 598 с.

# Материалы на основе $\text{TiO}_2$ , модифицированного $\text{Nb(V)}$ и $\text{RuO}_x$ , для селективного детектирования аммиака

Богданова А.П., Кривецкий В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119991,  
Ленинские горы, дом 1, строение 3  
e-mail: aleksandra.bogdanova@chemistry.msu.ru

Обнаружение аммиака на уровне миллионных долей является важной задачей как для контроля загрязнений в атмосфере, так и анализа дыхания. Содержание  $\text{NH}_3$  в выдыхаемом человеком воздухе может выступать в качестве биомаркера для диагностики и отслеживания заболеваний почек и печени [1]. Устройства машинного обоняния на базе металлоксидных газовых сенсоров открывают возможность для массовой экспрессной медицинской диагностики за счет малых габаритов и относительно низкой стоимости. Однако, практическое применение подобной технологии требует высокой долговременной стабильности сенсорных характеристик чувствительных элементов. Диоксид титана является в этом отношении перспективным материалом, однако обладает рядом недостатков: высоким электрическим сопротивлением и низкими сенсорными сигналами. Данная работа посвящена улучшению чувствительности  $\text{TiO}_2$  к аммиаку за счет химического модифицирования и изучению механизма сенсibilизации.

Материалы на основе  $\text{TiO}_2$  с 4 мол % Nb были синтезированы методом распылительного пиролиза в пламени и методом пропитки получены образцы с 0;0,5;1;2 моль % Ru, которые в дальнейшем были изучены комплексом физико-химических методов. С помощью метода термопрограммируемой десорбции аммиака, совмещенной с масс-спектрометрией, показано, что повышение сенсорного отклика к данному газу вызвано специфической реакцией  $\text{RuO}_x$  и  $\text{NH}_3$ , происходящей на поверхности материалов.

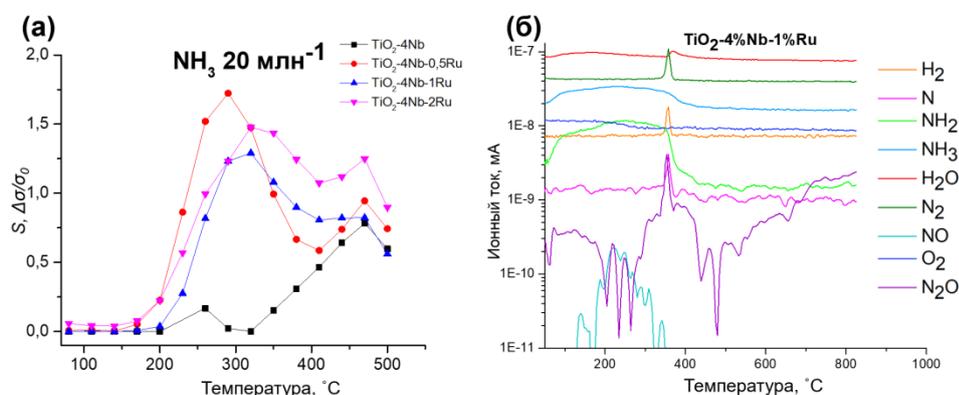


Рисунок 1. (а) Сенсорный сигнал по отношению к  $\text{NH}_3$  от температуры (б) Изменение ионного тока для частиц с разным  $m/z$  при ТПД аммиака с поверхности образца от температуры

## Литература:

1. H. Zhao, L. Liu, X. Lin, J. Dai, S. Liu, T. Fei, T. Zhang *ACS Sens.* 2020, 5, 2, 346–352

# Синтез, структура и люминесцентные свойства фторотрифторацетатов РЗЭ

Болтков Е.Д.<sup>1</sup>, Василевич А.Е.<sup>1</sup>, Гончаренко В.Е.<sup>2</sup>, Лермонтова Э.Х.<sup>3</sup>,  
Белоусов Ю.А.<sup>1</sup>, Глазунова Т.Ю.<sup>1</sup>

1 - МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы ул., 1с3

2 - НИУ ВШЭ, Россия, 117312, Москва, Вавилова ул., 7

3 - ИОНХ РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т., 31

e-mail: mr.boltkov@icloud.com

Синтезировано и охарактеризовано несколько рядов фторотрифторацетатов РЗЭ. В основе кристаллической структуры каждого из соединений – фрагмент, исследуемый в нашей лаборатории, ромбододекаэдр  $\{Ln_6F_8\}$  (рис. 1)<sup>1</sup>. В литературе соединения, содержащие данный фрагмент, освещены слабо и часто их получают случайно<sup>2,3</sup>. Ионы металла в ромбододекаэдре  $\{Ln_6F_8\}$  попарно соединены двенадцатью бидентатными трифторацетатанионами. Эти соединения представляют, во-первых, фундаментальный интерес для кристаллохимии, а во-вторых, практический интерес – получение устойчивых люминесцентных материалов с выдающимися характеристиками.

В данной работе продемонстрирована потенциальная возможность существования фрагмента  $\{Ln_6F_8\}$  для широкого ряда лантанидов (Pr – Yb). Использование катионов различной природы позволяет управлять размерностью образующихся соединений (0D, 1D, 2D и 3D). Продемонстрирована возможность замещения аксиальных молекул трифторуксусной кислоты и воды на молекулы пиридина и диоксана. Исследованы люминесцентные свойства комплексов с катионом щелочного металла.

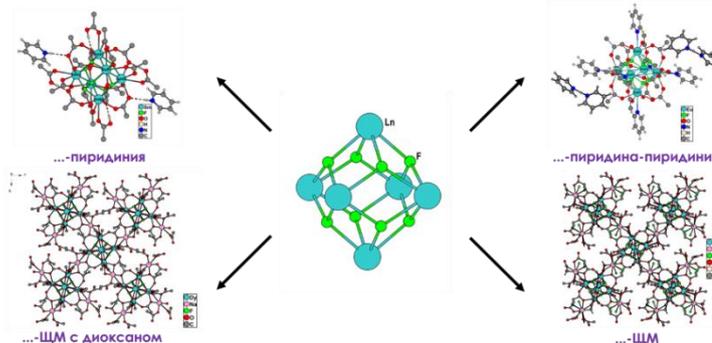


Рисунок 1. Синтетическая взаимосвязь фторотрифторацетатов РЗЭ

## Литература

1. E. D. Boltkov, T. Y. Glazunova, Y. A. Belousov, E. H. Lermontova and M. A. Kiskin, Collection of abstracts of the conference ‘Crystallochemical aspects of the creation of new materials: theory and practice’, KDU, Moscow, Moscow, 2021, vol. 8.
2. B.-K. Ling, J. Li, Y.-Q. Zhai, H.-K. Hsu, Y.-T. Chan, W.-P. Chen, T. Han and Y.-Z. Zheng, Chem. Commun., 2020, 56, 9130–9133.
3. F. Morsbach, S. Klenner, R. Pöttgen and W. Frank, Dalt. Trans., 2022, 51, 4814–4828.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект 22-72-10034.

## **Кремнезем, модифицированный 2-аминофенилдисульфидными группами для сорбционного выделения и определения палладия в виде поверхностного смешаннолигандного комплекса**

**Бородина Е.В., Лосев В.Н.**  
*Сибирский федеральный университет*  
*e-mail: crilenka@gmail.com*

Повышение чувствительности и селективности определения благородных металлов остается в настоящее время актуальной задачей. Силикагель, химически модифицированный 2-аминофенилдисульфидными группами ароматической структуры (ДСС) эффективно и селективно извлекает палладий(II) из 0,5-2,0 М растворов хлороводородной кислоты. Тиокетон Михлера (ТКМ) - 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенон - является широко используемым фотометрическим реагентом, который образует окрашенные соединения с ионами Pd(II), Pt(II), Au(I), Ag(I), Cu(I), Hg(I).

При обработке сорбатов  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  М раствором ТКМ в среде вода-этанол (1:1), сорбент окрашивается в интенсивный красный цвет, характерный для комплекса палладия(II) с тиокетоном Михлера с максимумом в спектре диффузного отражения (СДО) при 530 нм. Интенсивность окраски сорбента и полосы поглощения с максимумом в СДО при 530 нм возрастают пропорционально содержанию палладия(II) на поверхности сорбента. Данный эффект положен в основу сорбционно-фотометрического метода определения палладия(II). Линейность зависимости функции Гуревича-Кубелки-Мунка (F(R)) от концентрации палладия(II) в фазе сорбента сохраняется до 5 мкг/0,05 г сорбента или 0,5 мкг/мл (при концентрировании из 10 мл раствора). Предел обнаружения палладия(II), рассчитанный по 3S-критерию, составил 0,004 мкг Pd(II) на 0,05 г сорбента.

Интенсивная окраска поверхностных смешаннолигандных комплексов палладия(II) с привитыми серосодержащими группами и тиокетоном Михлера использовали при разработке тест-методики определения палладия(II) в варианте цветовых шкал. Диапазон визуально-тестового определения составляет 0,1-5 мкг Pd(II)/0,05 г сорбента (или 0,01-0,5 мкг/мл если сорбцию проводили из 10 мл раствора). Окраску сорбента с неизвестной концентрацией палладия(II) визуально сравнивали с цветовой шкалой и определяли содержание палладия в фазе сорбента.

Определению палладия предложенными методами не мешают  $10^4$ -кратные количества железа(II), цветных, платиновых, щелочных и щелочно-земельных металлов, 10-кратное количество золота(III), солевой фон до 10 г/л по NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Разработанные методики опробовали при анализе стандартных образцов минерального сырья (концентрат никелевый КН-1, концентрат медный КМ-1, штейн рудно-термической плавки ШТ-1). Результаты определения палладия, полученные сорбционно-спектрофотометрическим и тест-методом, сопоставлены с аттестованными значениями. Полученные результаты характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект 23-23-10026, <https://rscf.ru/project/23-23-10026/>.*

## **Разработка магнитоактивных материалов на основе сегментных полиуретанов и наночастиц оксидов железа для мягкой робототехники**

**Бугров А.Н.<sup>1,2</sup>, Кудряш М.Н.<sup>2</sup>, Иванькова Е.М.<sup>1</sup>, Попова Е.Н.<sup>1</sup>**

*1 - НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199004*

*2 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022*

*e-mail: alexander.n.bugrov@gmail.com*

Синтез и исследование гибридных материалов на основе сегментных полиуретанов (ПУ) с магнитными наночастицами (МНЧ), представляет значительный интерес в связи с возможностью дистанционного управления их механическими свойствами посредством магнитного поля, а также применения таких систем в мягкой робототехнике, биомедицине и аэрокосмической промышленности в качестве механических приводов, манипуляторов, демпфирующих устройств и акустических метаматериалов. Для разработки магнитоактивных полимерных систем был синтезирован ряд мультиблочных ПУ на основе диизоцианатов (4,4'-метиленидифенилдиизоцианат, 2,4-толуиленидиизоцианат, 1,4-фениленидиизоцианат), диолов (поликапролактон, полиэтиленгликоль, политетрагидрофуран) и диаминов (фенилендиамин, 4,4'-диаминодифенил, 4,4''-диаминотерфенил, 4,4'-бис-(4''-аминофеноксидифенилсульфона и др.) различного химического строения. Свойства памяти формы для полученных мультиблок-сополимеров определялись в ходе циклических термомеханических испытаний в статическом режиме, а также с помощью метода динамического механического анализа. Анализировалось влияние величины прикладываемой к полимеру нагрузки, а также степени его деформации на значения коэффициентов фиксации и восстановления формы. Из серии синтезированных мультиблок-сополимеров были отобраны ПУ обладающие термоиндуцируемым эффектом памяти формы. Для их индукционного нагрева использовались наночастицы феррита кобальта и магнетита, синтезированные в гидротермальных условиях из прекурсоров различной природы, а также нанокристаллический маггемит, полученный высокотемпературным термолизом солей железа. Для предотвращения агломерации МНЧ в объеме полимерной матрицы проводилась их предварительная поверхностная функционализация аминогруппами с помощью  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана. Далее функционализированный наполнитель вводился в мультиблок-сополимер в процессе поликонденсации *in-situ* с целью ковалентного связывания МНЧ с полимерной матрицей, предотвращения их агломерации и более равномерного распределения в объеме ПУ. Включение наночастиц оксидов железа в состав макромолекул мультиблочных ПУ способствовало ограничению подвижности гибких алифатических блоков и как следствие снижению степени их кристалличности. Сканирующая электронная микроскопия поперечных сколов пленок гибридных материалов подтвердила равномерное распределение и отсутствие агломерации МНЧ в объеме мультиблочных ПУ в результате включения их в структуру полимерной матрицы в качестве узлов шивки. На примере наночастиц магнетита было показано, что при достижении предела перколяции матрица сегментированного ПУ может эффективно разогреваться под действием переменного магнитного поля (168 кГц, 180 В, 7.5 А) до 150°C в течении 3 минут. Это дало возможность деформированному гибриднему материалу с замороженной сегментальной подвижностью посредством индукционного нагрева восстанавливать свою нативную форму при достижении температур фазовых переходов.

# Многофункциональные сенсоры на основе композита графен – полимер PEDOT:PSS

Бузмакова А.А.<sup>1,2</sup>, Иванов А.И.<sup>1</sup>, Антонова И.В.<sup>1,2</sup>

1 - ИФП СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13

2 - НГТУ, Россия, 630073, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

e-mail: kiraromanova011@gmail.com

Данная работа направлена на создание гибких, носимых химических сенсоров на основе графена и проводящего полимера PEDOT:PSS ( $10^{-3}$  мас. %). Было обнаружено, что данные сенсорные структуры, обладают высоким откликом (до 4х порядков) при тестировании различных химических растворов, содержащих глюкозу с концентрацией 0.01 – 11 мМ, перекись водорода 0.1%, соли и физиологических растворов Рингера и Рингера - Локка (рис.1 а, б).

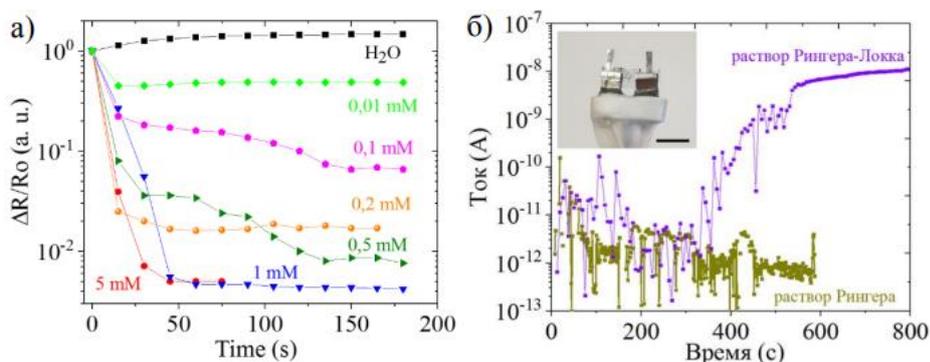


Рисунок 1. Отклик сенсора при нанесении на него различных водных растворов

Наличие комплекса солей, приводит к более слабому отклику сенсора и временной задержке в появлении роста тока (рис.1 а).

Также показана возможность создания многоразового носимого сенсора глюкозы на основе композита графен – полимер PEDOT:PSS с увеличением сигнала в разы по сравнению с изменением глюкозы в крови (рис.2). Чувствительность полученных носимых структур обусловлена взаимодействием графена с глюкозой, в результате которого происходит её окисление, появление дополнительных электронов, увеличение проводимости по ловушкам, и, как следствие, появление отклика сенсора.

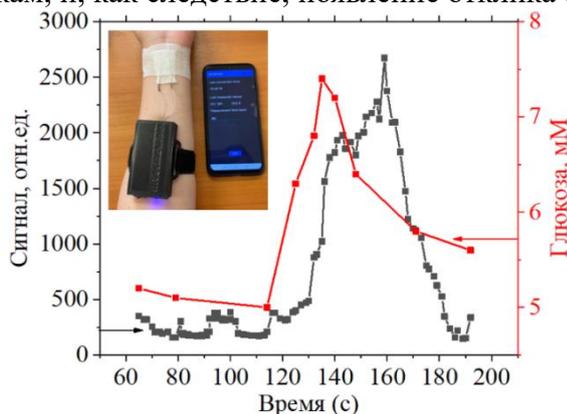


Рисунок 2. Зависимость сигнала сенсора от содержания глюкозы в крови

## Литература

1. Antonova I.V. et al. *Nanomaterials*, 2022, 12, 1703.
2. Antonova I.V. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2024, 26, 7844.

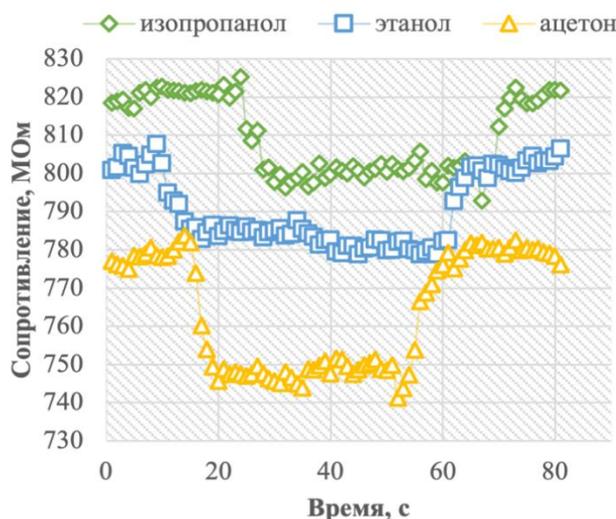
Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00191.

## Одностадийный синтез композита $WS_2/g-C_3N_4$ для обнаружения газов в условиях комнатной температуры

Буй К.Д., Налимова С.С.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет, Санкт Петербург,  
Россия  
e-mail: congdoan6997@gmail.com

В настоящее время существует необходимость создания эффективных газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре. Применение традиционных металлооксидных сенсоров ограничено высокими рабочими температурами [1].  $WS_2$  и  $g-C_3N_4$  являются перспективными материалами для обнаружения газов благодаря их уникальным свойствам. В работе предлагается комбинация  $WS_2$  и  $g-C_3N_4$  в виде гетероструктуры Z-схемы для улучшения газочувствительных характеристик за счёт повышения эффективности разделения носителей заряда и увеличения количества активных центров [2]. Исследование сосредоточено на одностадийном синтезе этих композитов и их оценке для обнаружения газов, таких как изопропанол, ацетон и этанол. Композит  $WS_2/g-C_3N_4$  был синтезирован методом одностадийного прокаливания, который включал смешивание вольфрамата натрия и тиомочевины, 30 минут ультразвуковой обработки, сушку при  $105^\circ C$ , затем прокаливание при  $550^\circ C$  в течение 2 часов с скоростью нагрева  $15^\circ C/мин$  и последующее промывание и измельчение. Результаты экспериментов по исследованию газочувствительных свойств этого композита в условиях комнатной температуры показаны на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Изменение сопротивления композита  $WS_2/g-C_3N_4$  при прохождении газов в комнатных температурных условиях

Результаты исследований показывают перспективность композита  $WS_2/g-C_3N_4$  для применения в газовой сенсорике. При работе такой структуры дисульфид вольфрама принимает электроны, что увеличивает время жизни носителей заряда, поскольку препятствует рекомбинации в сочетании с двумерным материалом  $g-C_3N_4$  [3].

## Анализ физико-химических свойств кремнегеля, полученного по золь-гель технологии, в процессе термической обработки до 1200 °С

Бурдина А.С., Генералова К.Н., Ряпосов И.В.  
ПАО «ПНППК», Россия, 614007, Пермь, 25 Октября, 106  
e-mail: burdinaas@pnppk.ru

Одним из способов изготовления порошка SiO<sub>2</sub> для получения «сухого» кварцевого стекла является термообработка геля тетраэтоксисилана (ТЭОС). Процесс многократно описан в литературе [1, 2]. При термической обработке кремнегеля до 1200 °С происходит удаление непрореагировавших компонентов, связанных ОН-групп, уплотнение структуры и закрытие пор. Вместе с тем, незначительные изменения в технологической цепочке способны существенно изменять свойства порошка. Особенно знания о малейших нюансах поведения кремнегеля при прокаливании важны в промышленном производстве. В данной работе для проведения исследования был взят кремнегель, синтезированный в ПАО «ПНППК» по золь-гель технологии из ТЭОС. Кремнегель нагревали со скоростью 5 °С/мин до температуры 1200 °С. Начиная с 300 °С с шагом 100 °С из печи выгружали порцию порошка. Для определения удельной поверхности и пористости образцов использовали анализатор Nova 1200e. Зависимость объема пор от полуширины пор (а) и соотношение объема микро- и макропор (б) при разных температурах показаны на рисунке 1. Удельная поверхность в процессе термической обработки уменьшилась с 848 м<sup>2</sup>/г при 300 °С до 2,53 м<sup>2</sup>/г при 1200 °С.

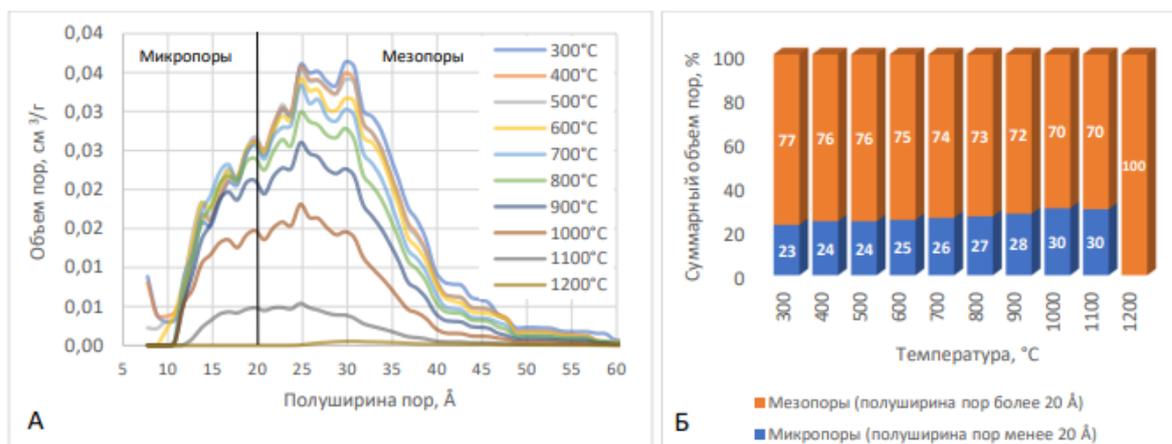


Рисунок 1. Зависимость объема пор от полуширины пор (А) и соотношение объема микро- и макропор (Б) при разных температурах

Показано, что активное закрытие микро- и мезопор начинается после 900 °С. Мезопоры во всем диапазоне температур закрывались с более высокой скоростью, чем микропоры. При 1200 °С произошло полное закрытие микропор и значительное уменьшение количества мезопор (0,01 % от исходного объема).

### Литература

1. Подденежный Е.Н., Плющ Б.В., Бойко В.А., Бойко А.А., Воропай Е.С., Демещенок А.Н. *Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого*, 2001, 2, 59-68.
2. Kimmon Manufacturing Co., Ltd., EP 0 630 863 A1, 1994.

# Свойства кварцевого стекла, полученного методом электроввакуумного плавления синтетического диоксида кремния

Бурдина А.С., Генералова К.Н., Ряпосов И.В.  
ПАО «ПНППК», Россия, 614007, Пермь, 25 Октября, 106  
e-mail: burdinaas@pnppk.ru

Кварцевое стекло благодаря своим уникальным свойствам широко используется в таких перспективных отраслях, как светотехника, микроэлектроника, волоконная оптика. Классической технологией получения кварцевого стекла с высоким светопропусканием является высокотемпературный гидролиз  $\text{SiCl}_4$ , альтернативной и более экологически безопасной технологией является гидролиз тетраэтоксисилана (ТЭОС) с дальнейшим плавлением полученного порошка  $\text{SiO}_2$  [1]. Целью работы является получение кварцевого стекла с высоким светопропусканием и низким содержанием ОН-групп методом электроввакуумного плавления синтетического  $\text{SiO}_2$ .

Для плавления использовали порошок синтетического  $\text{SiO}_2$ , полученный по золь-гель технологии из ТЭОС с суммарным содержанием примесей по 11 элементам не более 0,2 ppm. Термическая обработка порошка до 1200 °С позволила снизить содержание ОН-групп в порошке до уровня менее 40 ppm. Плавление аморфного  $\text{SiO}_2$  производили в вакууме при температуре 1900 °С. Далее расплав подвергали компримированию в среде аргона. Применение вакуумного плавления при высокой температуре позволяет получить кварцевое стекло с низким содержанием гидроксильных групп (менее 1 ppm). Единовременным плавлением аморфного порошка  $\text{SiO}_2$  получен блок кварцевого стекла высотой 200 мм и Ø 30 мм (рис. 1 а). Из полученного цилиндра вырезали образец высотой 10 мм (рис. 1 б) для исследования спектральных характеристик согласно ГОСТ 15130-86 [2]. Результаты исследований представлены в таблице 1.



**Рисунок 1.** Внешний вид блока кварцевого стекла (а), образец-свидетель (б)

**Таблица 1.** Свойства полученного кварцевого стекла и категория согласно [2]

	Значение	Категория
Показатель поглощения в УФ области (240 нм), $\text{см}^{-1}$	0,0018	01
Показатель поглощения в ИК области (2600-2800 нм), $\text{см}^{-1}$	0,009	1

Методом электроввакуумного плавления синтетического  $\text{SiO}_2$  получено безгидроксильное кварцевое стекло (содержание ОН-групп 0,02 ppm) с высоким пропусканием во всех областях спектра. По показателю поглощения в УФ и ИК области стекло соответствует марке КУВИ [2] и потенциально применимо в волоконной оптике.

## Литература

1. Лебедев А. С., Анфилогов В. Н., Кузьмин В. Г., Рыжков В. М. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 2022, 504(1), 67-71.
2. ГОСТ 15130-86. Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия.

## Влияние химической структуры удлинителя цепи на термические и механические свойства сегментных полиуретанмочевин

Васильев Б.В.<sup>1,2</sup>, Светличный В.М.<sup>2</sup>, Бугров А.Н.<sup>1,2</sup>

1 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

2 - НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199004

e-mail: boris8152@gmail.com

Сегментные полиуретанмочевины представляют собой класс блок-сополимеров, макромолекулы которых состоят из чередующихся гибких и жестких сегментов. Получают их методом поликонденсации, сначала терминируют алифатический гликоль диизоцианатом с образованием уретановых связей, а затем проводят реакцию между полученным макродиизоцианатом и низкомолекулярным диамином сопровождаемую формированием групп мочевины. Выбор химической структуры и молекулярной массы мономеров, формирующих жесткие и гибкие сегменты, позволяет получать полиуретанмочевины со свойствами эластомеров, термопластов и термоэластопластов, а также некоторые их переходные модификации [1, 2].

В данной работе было изучено влияние химической структуры удлинителя цепи на термические и механические свойства сегментных полиуретанмочевин. Были синтезированы мультиблочные полиуретанмочевины на основе поликапролактондиола ( $M_n = 2$  кДа), терминированного 4,4'-метиленидифенилдиизоцианатом или 2,4-толуиленидиизоцианатом, а также жесткоцепных диаминов (4,4'-диаминодифенил, 4,4'-диаминотерфенил) и их аналогов содержащих эфирные группы (4,4'-диаминодифенилового эфира (ДАДФЭ), 1,4-бис(4-аминофенокси)бензола, 4,4'-бис(4-аминофенокси)бифенила (ОДФО) и 4,4'-бис-(4"-аминофенокси)дифенилсульфона (СОД)). Химическая структура всех синтезированных мультиблок-сополимеров была подтверждена методами ИК и ЯМР-спектроскопии. Температуры стеклования, плавления и кристаллизации полученных материалов были определены с помощью метода ДСК. Механические свойства были измерены в режиме одноосного растяжения. Установлено, что использование ароматических диаминов с эфирными группами в качестве удлинителя цепи способствует ужесточению сегментных полиуретанмочевин в сравнении с их аналогами, полученными на основе жесткоцепных диаминов. Согласно данным ИК спектроскопии увеличение подвижности жестких блоков за счет шарнирных кислородов в составе диаминов приводит к снижению степени их связанности за счет водородных связей и благоприятствует структурированию гибких алифатических сегментов поликапролактона. Повышение доли кристаллической фазы в сегментных полиуретанмочевинах влечет рост модуля упругости на фоне уменьшения предела прочности и относительного удлинения при разрыве. Кроме того, отмечается возможность перехода полиуретанмочевин на основе диаминов СОД, ОДФО и ДАДФЭ в вязкотекучее состояние, что открывает перспективы переработки данных мультиблок-сополимеров методом литья под давлением и с помощью аддитивных технологий.

### Литература

1. Euvazzadeh K.A., Rezaei M., Abbasi F., Mir M.S.G. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2017, 56(18), 1977.
2. Bugrov A.N., Gorshkova Y.E., Ivan'kova E.M. et al. *Polymers*, 2022, 14(19), 4145.

## Материалы на основе взаимопроникающих сеток полиакриламида и бактериальной целлюлозы для тканевой инженерии

Виноградова В.О.<sup>1</sup>, Смыслов Р.Ю.<sup>2</sup>, Иванькова Е.М.<sup>2</sup>, Ваганов Г.В.<sup>2</sup>,  
Хрипунов А.К.<sup>2</sup>, Бугров А.Н.<sup>1,2</sup>

1 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

2 - НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199004  
e-mail: nika-vinograd@mail.ru

В настоящее время множество людей страдают заболеваниями, связанными с повреждением хрящевой ткани, такими как остеоартроз. Для воссоздания хрящевой ткани зачастую используют искусственные материалы на основе гидрогелей желатина, гиалуроновой кислоты, полиэтиленгликоля, полиакриламида и т.д. К таким материалам применяется целый ряд требований касаясь их биосовместимости, пористости, физико-механических свойств, способности поддержания клеточной адгезии, пролиферации и дифференцировки клеток. Поэтому проблема разработки хрящеподобных гидрогелей, удовлетворяющего обширному спектру требований, по-прежнему, остается нерешенной. Перспективным подходом в ее решении считается синтез композитных гелей на основе взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС), в качестве которых для данной работы были выбраны полиакриламид (ПАА) и бактериальная целлюлоза (БЦ). Изначально было исследовано влияние условий полимеризации акриламида (АА) и состава реакционной среды на пористость, морфологию и деформационно-прочностные свойства получаемых крио- и гидрогелей. Было показано, что если использовать в качестве инициатора персульфат аммония, то понижение температуры криополимеризации с -10 до -20°C приводит к уменьшению прочности образующихся гелей ПАА. Аналогичным образом на механических свойствах криогелей сказалось повышение времени полимеризации с 12 до 24 часов. Увеличение количества сшивателя наряду с уменьшением концентрации инициатора в реакционной смеси позволило получить гидрогели с наиболее высокими значениями модуля упругости (77 кПа) и напряжения (40 кПа) при сжатии в серии синтезированных образцов. После оптимизации условий сополимеризации АА с N,N'-метиленабисакриламидом (МБАА) с точки зрения повышения деформационно-прочностных характеристик образующихся криогелей отработывалась технология получения композитных гелей на основе ВПС БЦ и ПАА. Так как при добавлении N,N,N,N-тетраметилэтилендиамина и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  к водному раствору АА с МБАА образование свободных радикалов происходит достаточно быстро, то полимеризационная смесь не успевает равномерно диффундировать внутрь структуры БЦ при ее пропитке и образование ПАА происходит только в приповерхностных слоях скаффолда. Надмолекулярная организация и однородность структуры лиофильно высушенных композитных гелей исследовались с помощью СЭМ. Чтобы пропитать скаффолд на основе БЦ полимеризационной смесью более равномерно и получить ВПС использовались различные технологические приемы, такие как капиллярная пропитка, диффузионная пропитка под давлением, а также инъекции. Альтернативным способом распределения макромолекул ПАА в структуре каркаса БЦ было использование термоактивируемого при 60°C инициатора – азобисизобутиронитрила, что позволило более эффективно и равномерно пропитать отжатый на 50% пласт целлюлозы реакционной смесью. В результате был получен композитный гидрогель на основе ВПС ПАА и БЦ, значительно превосходящий по своим механическим свойствам индивидуальные полимеры и отличающийся своей способностью к набуханию после высушивания до постоянного веса.

# Особенности электронной структуры вблизи края собственного поглощения протонпроводящих оксидов на основе станнатов бария

Власов М.И.<sup>1</sup>, Старостина И.А.<sup>1,2</sup>, Медведев Д.А.<sup>1,2</sup>, Вайнштейн И.А.<sup>2</sup>

1 - Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: m\_vlasov@ihte.ru

Акцепторно-допированные оксиды со структурой перовскита  $ABO_3$  имеют широкое применение в качестве протонпроводящих материалов в различных электрохимических устройствах. Одними из относительно новых и перспективных материалов для этих целей являются соединения на основе станнатов бария  $BaSn_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ , ( $M = In, Sc, Y, Gd$  и др). Для них проведено значительное количество исследований процессов гидратации и внедрения протонов в структуру оксида, связанных с этим изменением структурных особенностей и проводящих свойств [1, 2], однако внимание изменениям электронных свойств практически не уделялось. При этом известно, что в результате гидратации в ряде акцепторно-допированных перовскитов происходит трансформация электронных состояний вблизи края собственного поглощения [3]. В этой связи, данная работа была направлена на изучение электронных состояний вблизи края собственного поглощения в  $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$  в широком интервале  $x$  и при различных степенях гидратации оксида. Исследования выполнены с использованием спектроскопии диффузного отражения света. Из полученных спектров (рис. 1) следует, что характер изменения электронных состояний вблизи запрещенной зоны в Sc-допированном станнате бария отличается от наблюдавшегося для известных из литературы протонпроводящих оксидов на основе  $LaScO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $SrZrO_3$ . В частности, нетипичным является поведение спектров оптического поглощения  $F(R)$  при гидратации, которое варьируется в зависимости от содержания Sc (рис. 1). Проведено сопоставление полученных результатов с известными данными по электропроводности в этих материалах, высказаны предположения о причинах такого поведения.

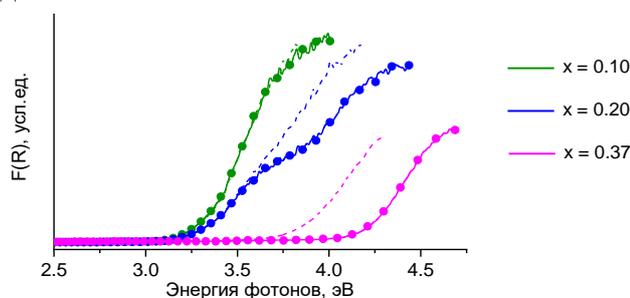


Рисунок 1. Спектры  $F(R)$  для  $BaSn_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$  до (штрих) и после (точки) гидратации

## Литература

1. Zvonareva I.A., Mineev A.M., Tarasova N.A., Fu X.-Z., Medvedev D.A. *J. Adv. Ceram.*, 2022, 11(7), 1131.
2. Starostin G.N., Akopian M.T., Vdovin G.K., Starostina I.A., Yang G., Medvedev D.A. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2024, 69, 306.
3. Vlasov M.I., Zainullina V.M., Korotin M.A., Farlenkov A.S., Ananyev M.V. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 7989.

# Контраст оптических свойств кристаллической и аморфной фаз $VTe_2$ : исследование из первых принципов

Гавриков А.А.<sup>1</sup>, Кузнецов В.Г.<sup>1,2</sup>, Колобов А.В.<sup>1</sup>

1 - РГПУ им. А.И. Герцена

2 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе

e-mail: antongavr@gmail.com

Так называемые фазопеременные материалы (ФМ), образуют особый класс соединений, демонстрирующих обратимый переход между кристаллической и аморфной фазами с необычно большим контрастом оптических и электрических свойств между двумя фазами [1]. ФМ в первую очередь могут оказаться различные халькогенидные соединения, которые отличаются легким переходом из кристаллического состояния в аморфное [2]. Такие соединения включают элементы Te, Se и/или S, которые входят в VI группу Периодической таблицы и демонстрируют цепочечную структуру в аморфном состоянии, играющую важную роль для облегчения структурных изменений. Большой фундаментальный и прикладной интерес представляет поиск и скрининг новых перспективных соединений, которые могли бы пополнить класс типичных ФМ. С этой точки зрения обращают на себя внимание дихалькогениды переходных металлов  $MoX_2$ ,  $WX_2$  и  $VX_2$  ( $X = Te, Se$  и/или  $S$ ), из которых наименее исследованы соединения семейства  $VX_2$ , и в первую очередь  $VTe_2$ , для которого при низких температурах наблюдается фазовый переход, приводящий к появлению волн зарядовой плотности в кристалле.

В настоящей работе методом функционала плотности проведен первопринципный анализ кристаллического и аморфного  $VTe_2$ , рассчитаны геометрическая и зонная структуры, парциальные плотности состояний и оптические свойства. Аморфная фаза  $\alpha$ - $VTe_2$  была получена путем плавления кристаллической фазы и смоделирована с применением следующего протокола *ab initio* молекулярной динамики (AIMD): (i) размер элементарной ячейки кристалла был увеличен на 2%, чтобы учесть термическое расширение материала; (ii) на базе модифицированной таким образом ЭЯ была построена суперячейка с расширением (4x4x2), содержащая 96 атомов, структура которой была рандомизирована с использованием NVT ансамбля и термостата Ланжевена при  $T = 3400$  К в течение 15 пс; (iii) рандомизированная структура была охлаждена до  $T = 2550$  К (немного выше температуры плавления  $T_m = 2400$  К) и эквилибрирована при этой температуре в течение 15 пс, а затем охлаждена до “комнатной” температуры  $T = 300$  К в течение 15 пс со скоростью 150 К/пс. AIMD моделирование аморфной фазы слоистого материала  $VTe_2$  выполнялось с использованием PAW-потенциалов и ван-дер-Ваальсова (вдВ) обменно-корреляционного функционала optB88-vdW (вместо полуэмпирических вдВ- поправок), обеспечивающего химический уровень точности.

Сравнительный анализ показал, что контраст оптических параметров для  $VTe_2$  оказался существенно ниже, чем для типичных фазопеременных материалов.

## Литература

1. Kolobov A.V., Tominaga J. Chalcogenides. Metastability and Phase Change Phenomena. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. 284.
2. Ohta T., Ovshinsky S.R. Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors, Kolobov A.V. (Ed.), WILEY-VCH GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2003, chapter 18.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №22-19-00766). При проведении вычислений был использован суперкомпьютер ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

## Типы координации адипинат-ионов в структурах комплексов f-элементов

Гнедов А.А., Кондрашкин С.В., Пушкин Д.В.

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева,  
химический факультет, Россия, 443086, Самара, Московское шоссе, д.34  
e-mail: gnedov.aa@ssau.ru

Для обобщения имеющихся данных о геометрических параметрах и типах координации адипинат-ионов был проведен кристаллохимический анализ всех адипинатсодержащих комплексов f-элементов, сведения о структуре которых содержались в CSD. Было найдено 113 соединений, содержащих 142 кристаллографически разных адипинат-ионов. В данных соединения адипинат-ион проявляет 7 различных типов координации (указаны на рис. 1), два из которых являются наиболее встречаемыми ( $Q^{22}$  - 33%,  $Q^{02}$  - 32%) Обозначение типов координации дано в соответствии с [1]. Роль атома комплексообразователя выполняли: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, U.

Во всех случаях адипинат-ион использует все 4 донорных атома кислорода для координации, проявляя квадридентатный тип координации.

Тип координации  $Q^{02}$  реализуется по отношению ко всем атомам металла в изученных соединениях, в то время как  $Q^{42}$  – только для соединения  $Er_2(H_2O)_2[C_6H_8O_4][C_8H_6O_4]\{TIKKEE\}$ .

Полученные данные показывают, что максимальное число атомов, которые в структуре кристаллов может одновременно связывать один адипинат-ион является шесть ( $Q^{42}$ ).

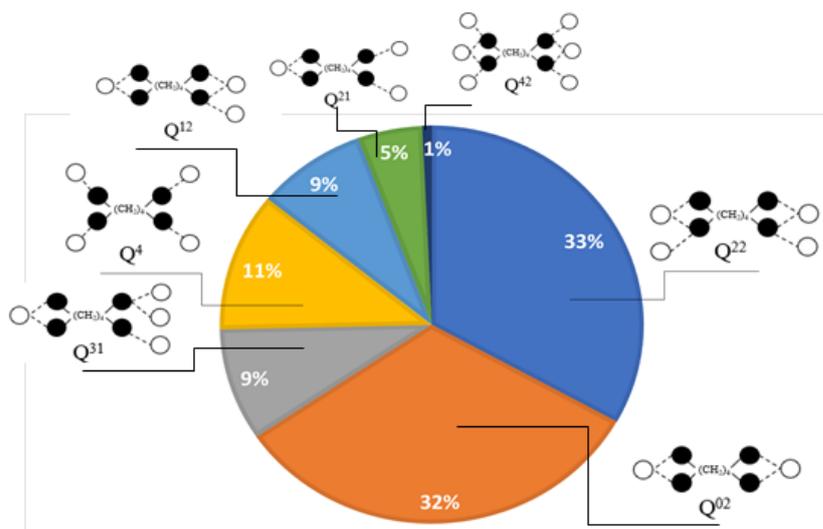


Рисунок 1. Диаграмма типов координации адипинат-ионов

### Литература

1. Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. *Crystallochemical formula as a tool for describing metal–ligand complexes – a pyridine-2,6-dicarboxylate example. Acta Crystallogr.*, 2009, B65, 45.

# Особенности формирования микроструктур сварных швов низкоуглеродистой стали в условиях изменения уровня тепловложения при лазерной сварке

Гордиенко А.И.<sup>1,2</sup>, Власов И.В.<sup>1</sup>, Маликов А.Г.<sup>3</sup>

1 - Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

2 - Томский Политехнический университет, Томск, Россия

3 - Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,

Новосибирск, Россия

e-mail: mirantil@ispms.ru

Лазерная сварка используется в автомобилестроительной, нефтегазовой отраслях и т.д. Благодаря высоким скоростям лазерной сварки значительно увеличивается ее производительность по сравнению с традиционными методами сварки. При сварке тонких пластин за счет больших скоростей охлаждения в лазерном сварном соединении формируются закалочные структуры [1]. Для сварки пластин большей толщины требуется увеличение мощности лазерного излучения и изменение скорости движения лазерного луча. Это будет способствовать увеличению уровня тепловложения и изменению структуры и свойств сварного шва [2]. Целью настоящей работы являлось изучение микроструктур сварных швов низкоуглеродистой стали, полученных с помощью лазерной сварки, в условиях изменения уровня тепловложения и исходной толщины пластин.

В работе исследовали низкоуглеродистую сталь категории прочности X80 после контролируемой продольной прокатки. Для лазерной сварки использовали технологический комплекс «Сибирь-1», включающий непрерывный СО<sub>2</sub>-лазер с мощностью излучения до 8 кВт. Размеры пластин для сварки, величины мощности лазерного излучения  $P$ , скорости сварки  $V$ , степени тепловложения  $Q_{\text{laser}}$  и положение фокусного пятна  $\Delta f$  относительно верхней границы пластины приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Размеры пластин для сварки и основные параметры лазерной сварки

Размеры пластин, мм	$P$ , kW	$V$ , мм/с	$\Delta f$ , мм	$Q_{\text{laser}}$ , кДж/мм
90×30×1,3	1,2	16,7	-2	0,072
100×40×8	3	8	-10	0,375

Микроструктуры сварных швов исследовали с помощью оптического микроскопа Zeiss Axiovert 25 и растрового электронного микроскопа LEO EVO 50. Измерение микротвёрдости выполняли на приборе ПТМ-3 с нагрузкой на пирамидку 0,98 Н.

Обнаружено, что при лазерной сварке пластин толщиной 1 мм в зоне сплавления формируется преимущественно мартенситная структура, что обуславливает высокий уровень микротвёрдости (до 280 HV). Увеличение мощности лазерной сварки и толщины пластины до 8 мм способствует формированию преимущественно бейнитных структур разных типов (реечного бейнита, бейнитного феррита, игольчатого феррита). Формирование бейнитных структур позволяет снизить микротвёрдость сварного шва до 205-220 HV, по сравнению с пластиной толщиной 1 мм.

## Литература

1. Derevyagina L.S., Gordienko A.I., Orishich A.M, Malikov A.G., Surikova N.S., Volochaev M.N. *Mater. Sci. Eng. A*. 2020, 770, 138522.
2. Siltanen J. *Procedia Manuf.*, 2019, 36, 232.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0009.

## Использование пиролизной жидкости резинотехнических отходов

Горина В.З., Богомолов А.Р., Кирилов О.А.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева  
e-mail: gorinavz@kuzstu.ru

В настоящее время динамичный рост числа автомобилей на территории России приводит к значительному накоплению изношенных шин. Известно, что отработанные шины обладают высокой теплотворной способностью, однако токсичные выбросы, например, бензопирен и большое количество  $\text{CO}_2$ , образующиеся в процессе сжигания, ограничивают применение данного способа. Пиролиз отработанных шин считается одним из наиболее перспективных способов переработки, поскольку он позволяет разлагать молекулы шин на ценные химические вещества и получать топливо, тем самым устраняя воздействие переработки отработанных шин на окружающую среду.

Целью данной работы является анализ фракций пиролизной жидкости, полученных в результате вакуумной перегонки.

Одним из основных путей использования пиролизной жидкости является получение тепловой энергии, то есть ее энергетическое использование. Известно, что жидкости обладают топливными свойствами, аналогичными легкому мазуту. Ранее проведенные исследования показали, что фракции после дистилляции пиролизной жидкости имеют достаточно высокую теплотворную способность 40 - 43 МДж/кг [1].

Помимо использования пиролизной жидкости в качестве топлива, механизм термической деструкции шин позволяет предположить, что основным продуктом пиролиза является дипентен. Дипентен представляет собой рацемическую смесь двух энантиомеров *d*- и *l*-лимонена. Лимонен находит применение в различных сферах производства, входит в состав многих парфюмерных продуктов, моющих и чистящих средств, растворителей, используется для обезжиривания металла перед промышленным окрашиванием, является альтернативой токсичным растворителям [2].

В настоящей работе проведена вакуумная перегонка пиролизной жидкости массой 193 г, в результате которой получено 6 фракций и кубовый остаток в зависимости от температур кипения при различных значениях вакуума. В результате образовано 42,4% дистиллята в температурном диапазоне от 80 до 278°C, при этом установлено, что вакуумная перегонка дает возможность получить фракции с температурами кипения ниже, чем при атмосферном давлении [3]. Образцы были подвергнуты хроматографическому анализу, в том числе для исследования в составе содержания лимонена.

### Литература

1. Исследование температуры замерзания пиролизной жидкости / М.В. Зуев, В.И. Абулханов, В.З. Горина, Е.Ю. Темникова // Сборник материалов VIII Международной научно-практической конференции «Энергетика и энергосбережение: теория и практика». – 2023. – 149-1 – 149-7 с.
2. Новый взгляд на старого знакомого / Глушнев И.В. // ООО «Леко Стайл». – Официальный сайт: <https://lekostyle.com>.
3. Берлин, А.Я. / Техника лабораторной работы в органической химии. Изд. 3, испр. и доп. – М.: «Химия». – 1973. – 368 с.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2024-082/2 от 15.02.2024 г. (FZES-2024-0001).*

# Сенсорная чувствительность материалов на основе диоксида титана по отношению к сероводороду

Гребенкина А.А., Кутуков П.С., Хисметов А.М., Кривецкий В.В.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

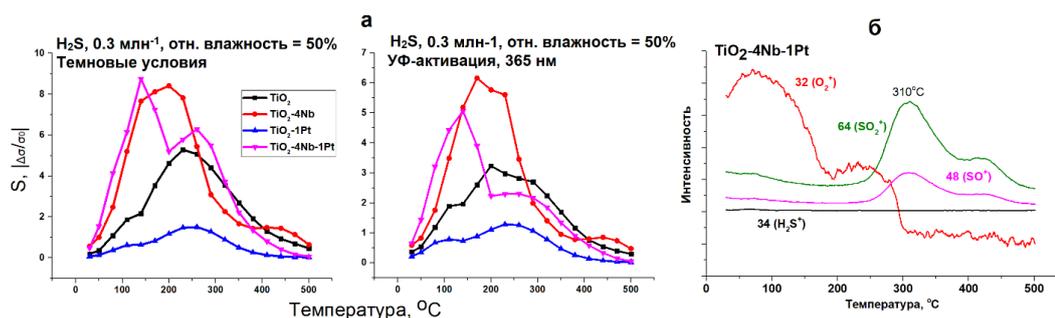
e-mail: nastya.greb@yandex.ru

Полупроводниковые газовые сенсоры на основе диоксида титана перспективны благодаря высокой стабильности электрофизических характеристик, однако, данный материал обладает малой электропроводностью, что затрудняет детектирование компонентов газовой среды. Данная работа посвящена улучшению сенсорных характеристик  $\text{TiO}_2$  за счет комбинации легирования, химического модифицирования и УФ-активации. Чистый и легированный Nb (V) нанокристаллический  $\text{TiO}_2$  был синтезирован методом распылительного пиролиза в пламени. Платина в металлическом виде введена методом пропитки порошков раствором ацетилацетоната Pt(II) с последующим отжигом при  $500^\circ\text{C}$ .

**Таблица 1.** Соотношения фаз рутила и анатаза, удельные площади поверхности и размеры ОКР для серии материалов

Материал	w(ан)/w(рут)	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ , $\pm 10\%$	$d_{\text{ан}}/d_{\text{рут}}(\text{ОКР}, \text{нм})$
$\text{TiO}_2$	4.3	27	47/45
$\text{TiO}_2\text{-4Nb}$	4.5	20	43/39
$\text{TiO}_2\text{-1Pt}$	3.6	23	65/51
$\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pt}$	5.0	24	52/50

Материалы проявили выраженную чувствительность по отношению к сероводороду в сухом и влажном воздухе в диапазоне температур  $100\text{-}140^\circ\text{C}$  (рис. 1а). Активация УФ-излучением с длиной волны 365 нм позволяет снизить электрическое сопротивление материалов, что облегчает работу с ними в области низких температур. Термопрограммируемая десорбция продуктов окисления сероводорода позволила установить, что на поверхности материалов на основе  $\text{TiO}_2$  реализуется окисление сероводорода до  $\text{SO}_2$  хемосорбированным кислородом, а на  $\text{TiO}_2\text{-4Nb-1Pt}$  есть два центра, с которых десорбируется  $\text{SO}_2$  при различных температурах (рис. 1б).



**Рисунок 1.** а – Температурные зависимости сенсорного сигнала по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$  во влажном воздухе; Ионные токи компонентов газа, формирующегося после прохождения над материалом

## Литература

1. Kuranov D.Y., Platonov V.B. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2023, 396, 134618.

## Формирование структуры и свойств сплавов при спекании механосинтезированных композитов на основе никеля, упрочненных карбидами тугоплавких металлов

Ковалёва С.А.<sup>1</sup>, Жорник В.И.<sup>1</sup>, Витязь П.А.<sup>1</sup>, Григорьева Т.Ф.<sup>2</sup>,  
Свистунов З.А.<sup>1</sup>, Восмерилов С.В.<sup>2</sup>, Девяткина Е.Т.<sup>2</sup>, Ляхов Н.З.<sup>2</sup>

1 - Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь

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

e-mail: svetakov2021@gmail.com

Порошковые сплавы и композиты на основе никеля широко используются в изделиях для эксплуатации в условиях коррозионного окисления в высокотемпературных средах выше 550 °С. Для повышения жаропрочности и жаростойкости материалов применяют упрочнение их дисперсными частицами карбидов. В работе рассмотрены особенности формирования структуры материалов при спекании механосинтезированных порошков композитов  $x\text{Ni}/\text{TiC}$  и  $x\text{Ni}/\text{HfC}$ . Порошки композитов получены механохимическим синтезом в реакционных смесях эквимольного состава  $\text{Me}-\text{C}$  ( $\text{Me}=\text{Ti}, \text{Hf}$ ) с содержанием никеля  $x=50-70$  мас.% в планетарной шаровой мельнице АГО-2 после 20 мин обработки. Размер частиц  $x\text{Ni}/\text{TiC}$  – 1-15 мкм,  $x\text{Ni}/\text{HfC}$  – 6-50 мкм. На этой стадии порошки имели структуру твердого раствора на основе никеля ( $a=3.568-3.574$  Å в зависимости от содержания Ni), дисперсно-упрочненную карбидами  $\text{TiC}_{0.62-0.88}$  и  $\text{HfC}_{0.5-0.58}$  [1]. Консолидировали порошки быстрым спеканием на прессовой установке ДО 138Б в аппаратах высокого давления в графитовых нагревателях размером  $\text{Ø}10 \times 10$  мм. Мощность нагрева 0.8 кВт, давление -  $130 \pm 20$  МПа, скорость нагрева 10 К/с, время изотермической выдержки 60 с. Относительная плотность компактов 0.96. Исследования проведены методами рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Установлено, что при спекании сохраняется микроструктура дисперсно-упрочненных зерен твердого раствора на основе никеля. Распад твердого раствора никеля наблюдается для композитов  $x\text{Ni}/\text{HfC}$ . Параметр решетки уменьшается от  $a = 3.549$  до  $3.538$  Å с увеличением концентрации никеля. Включения карбидов титана и гафния имеют сферическую форму и размер 60-100 нм и 63-67 нм соответственно. Содержание углерода в карбиде при спекании  $\text{Ni}/\text{TiC}$  понижается до  $\text{C}/\text{Ti}=0.5$ , а в карбиде гафния повышается до  $\text{C}/\text{Hf}=0.72$ . При спекании  $x\text{Ni}/\text{HfC}$  образуется оксид гафния  $\text{HfO}_2$  до 7 мас.%. Размер зерна в спеках варьируется в диапазоне 1-22 мкм в зависимости от содержания никеля в порошках. Микротвердость спеченных материалов  $x\text{Ni}/\text{TiC}$  и  $x\text{Ni}/\text{HfC}$  находится в диапазоне 850-900 НВ и 840-1100 НВ. Композиты  $x\text{Ni}/\text{HfC}$  обладают более высокой износостойкостью относительно  $x\text{Ni}/\text{TiC}$ . При испытаниях на автоматизированном трибометре АТВП со скоростью перемещения возвратно-поступательного движения в условиях сухого трения 1 м/с при нагрузке 2 МПа интенсивность линейного изнашивания  $0.53 \cdot 10^{-2}$  и  $3.3 \cdot 10^{-2}$  мм/км соответственно.

### Литература

1. В. И. Жорник, С. А. Ковалева, Т. Ф. Григорьева, др. 13-й Международный симпозиум Порошковая металлургия: Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка, 2023 г., Минск, 1, с. 287.

## Металломатричные механкомпози́ты в системах Ni - карбиды Ti и Hf

Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Ковалева С.А.<sup>2</sup>, Дудина Д.В.<sup>1,3</sup>, Видюк Т.М.<sup>1,4</sup>, Ухина А.В.<sup>1</sup>,  
Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>, Восмери́ков С.В.<sup>1</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1</sup>

- 1 - *Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук*
- 2 - *Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси*
- 3 - *Институт гидродинамики им. акад. М.А. Лаврентьева Сибирского отделения Российской академии наук*
- 4 - *Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук*  
*e-mail: grig@solid.nsc.ru*

Развитие аэрокосмической техники и ядерной энергетики требует разработки жаропрочных материалов с высокой коррозионной стойкостью, стойкостью к радиационному набуханию, к температурной и радиационной ползучести. Металломатричные композиционные материалы на основе никеля обладают требуемыми физическими и механическими свойствами, такими как высокая усталостная прочность, термическая стабильность, устойчивость к высокотемпературной и радиационной ползучести и радиационному набуханию, и т. д. Механохимический подход является наиболее перспективным *in situ* методом получения дисперсно-упрочненных композитов в высокорекреакционных смесях, в которых могут быть реализованы механически стимулированные реакции (МСР). Необходимыми условиями протекания этих реакций являются высокие энтальпии и высокие адиабатические температуры (выше температуры плавления металла, образующего дисперсоид). Синтез карбидов титана и гафния идет в режиме МСР. Эти карбиды удовлетворяют всем требованиям дисперсоидов (высокие температуры плавления и микротвердость). Хорошая механическая прочность и коррозионная стойкость никеля при высоких температурах, а также хорошая смачиваемость никелем карбидов, обеспечивают возможность его использования в качестве матричного металла.

Изучение структурно-фазовой эволюции в ходе механохимического синтеза в тройной системе Ni–Ti–C при стехиометрическом соотношении Ti и C в присутствии 50 вес.% Ni показало, что синтез карбида титана в присутствии никеля идет в режиме механостимулированной реакции с меньшим индукционным периодом (~2 мин), чем в двойной системе Ti–C (~4 мин), и завершается после 4 мин образованием композита твердого раствора на основе никеля ( $a_{Ni} = 0.35525$  нм) и карбида титана  $TiC_{0.78-0.93}$ .

В бинарной смеси гафния с углеродом активное образование карбида происходит в интервале 4–8 мин МА. Эволюция реакционных смесей Ni–Hf–C проходит через стадии фрагментации исходных компонентов с возможным локальным взаимодействием гафния и никеля с образованием эвтектического состава с пониженной температурой плавления, о чем свидетельствуют рентгенографически определяемые на стадиях до 2 мин МА следы интерметаллида  $Hf_2Ni$  и твердого раствора на основе гафния. Активное образование карбида гафния одновременно сопровождается образованием твердого раствора на основе никеля. В интервале 8–20 мин проходят процессы вторичного структурообразования, связанные преимущественно с измельчением и дальнейшей фрагментацией структуры композитов.

Для дальнейшей консолидации порошков композитов и получения жаростойких материалов и покрытий могут быть использованы механоактивированные смеси после 40 с МА для технологий реакционного спекания и синтезированных композиты после 4 мин МА для быстрого спекания, газотермической наплавки и холодного газодинамического напыления. Образцы с более длительными временами МА неперспективны вследствие значительного количества намола Fe.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации (ИХТТМ СО РАН – проект № 121032500062-4, ИТПМ СО РАН – проект № 124021500014-4) и БРФФИ (договор № T23КИТГ-001).*

## Электрохимическое литирование электродов на основе германата никеля

Грушина А.А., Ложкина Д.А., Жарова Е.Д., Храпова Е.К., Красилин А.А.  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: gruschina@bk.ru

В последнее время наблюдается рост исследований, посвященных изучению перспективности использования германатов переходных металлов (Ni, Fe, Co) в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) [1]. В связи с чем представленная работа была направлена на получение  $Ni_2GeO_4$  и исследование процессов, протекающих при его электрохимическом литировании. Для получения  $Ni_2GeO_4$  сначала была синтезирована исходная композиция методом обратного осаждения из раствора  $NiCl_2$  с помощью раствора  $NaOH$  в присутствии  $GeO_2$ . Затем исходная композиция подвергалась термической обработке на воздухе в диапазоне температур 500 – 800 °С в течение суток. Состав, морфология и структура полученных образцов исследовались с помощью рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа и растровой электронной микроскопии. В результате установлено, что образование  $Ni_2GeO_4$  происходит начиная с 700 °С. Далее для проведения электрохимических измерений из полученного германата никеля осуществлялось изготовление электродов. Электроды изготавливались по намазной технологии, измерения проводились в двухэлектродных ячейках CR2032 с Li противэлектродом. Литирование/делитирование осуществлялось плотностью тока 20 мА/г в диапазоне напряжений 10 мВ – 3 В.

Гальваностатическое циклирование показало, что значение разрядной емкости электродов на основе  $Ni_2GeO_4$  на первом цикле составило ~ 800 мАч/г, значение кулоновской эффективности ( $\eta$ ) – 71 %. При этом в течение первых 10 циклов происходило постепенное уменьшение емкости с 800 до 350 мАч/г и увеличение кулоновской эффективности с 71 % до 93 %. Последнее может свидетельствовать о том, что на последующих циклах есть вероятность выхода электродов на постоянное значение емкости.

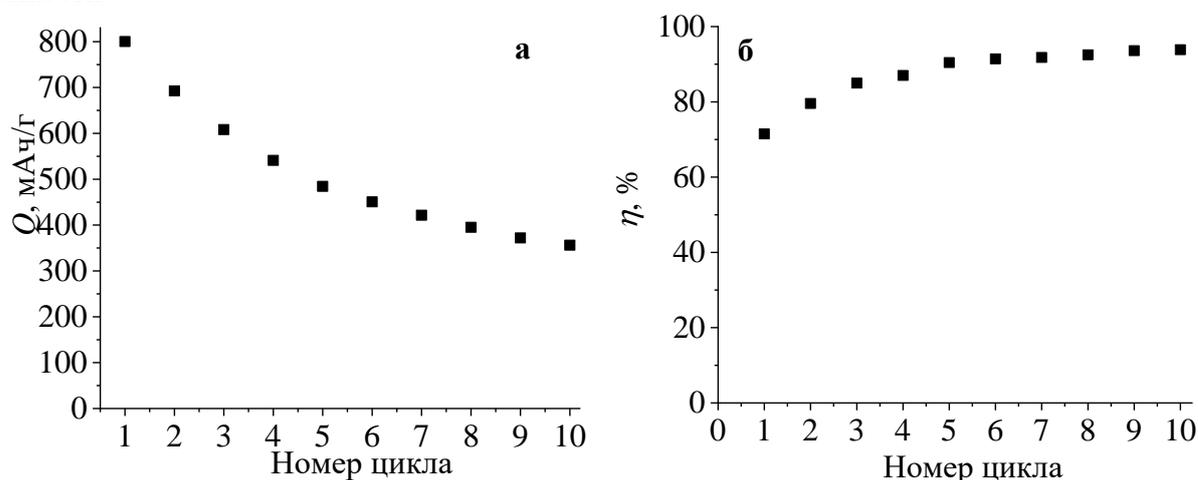


Рисунок. Зависимость разрядной емкости (а) и кулоновской эффективности (б) от номера цикла для электродов на основе  $Ni_2GeO_4$

### Литература:

1. Liu X., Wu X.-Y., Chang B., Wang K.-X. *Energy Storage Mater.*, 2020, 30, 146.

# Оптимизация синтеза и ее влияние на характеристики пьезокерамики $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$

Гук Е.Г.<sup>1</sup>, Смирнова Е.П.<sup>1</sup>, Климов В.Н.<sup>2</sup>, Панкратьев П.Н.<sup>1</sup>, Зайцева Н.В.<sup>1</sup>,  
Сотников А.В.<sup>1</sup>, Мухин В.В.<sup>1</sup>

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

2 - НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: elgrguk@gmail.com

Пьезоэлектрическая керамика широко применяется в качестве активных элементов в приёмниках и излучателях ультразвука, датчиках давления, а также для пьезоэлектрических приводов (актюаторов) и пьезоэлектрических двигателей. Технология изготовления пьезокерамики находится в постоянном развитии, поскольку модификация синтеза этих материалов позволяет изменять их параметры в соответствии с конкретными применениями. Традиционная технология включает в себя предварительный обжиг, прессование и заключительный высокотемпературный обжиг [1]. Такая последовательность была базовой вплоть до начала 2000-х, когда был предложен новый метод, основанный на двухстадийном заключительном обжиге. В рамках этого метода высокотемпературный обжиг проводится в две стадии [2]. На первой стадии образцы нагреваются до температуры  $T_1$  на короткое время спекания  $t_1$ , затем производится принудительное охлаждение. На второй стадии эти образцы подвергаются длительному обжигу при более высокой температуре  $T_2$  в течение времени  $t_2 \gg t_1$ . Эта технология, несмотря на необходимость использования сложного оборудования на этапе принудительного охлаждения, нашла широкое применение, поскольку позволяет контролировать рост зерен и формировать керамику высокой плотности с улучшенными электрофизическими параметрами.

В рамках представленной работы, на примере высокотемпературной пьезоэлектрической керамики  $0.36\text{BiScO}_3\text{-}0.64\text{PbTiO}_3$  (BSPT) исследовано влияние режима охлаждения от  $T_1$  до  $T_2$  при двухстадийном обжиге на характеристики формируемой керамики. Предложен новый подход, включающий естественное охлаждение до  $T_2$  и позволяющий оптимизировать процесс спекания. Осуществлен синтез керамики BSPT как модифицированным двухстадийным, так и традиционным одностадийным методами. Проведено исследование структуры, микроструктуры, диэлектрических и пьезоэлектрических свойств двух групп синтезированных образцов. Показано, что независимо от метода изготовления, керамика имеет тетрагональную структуру ( $P4mm$ ) с составом вблизи морфотропной фазовой границы. Свойства керамики BSPT, полученной модифицированным методом, по многим параметрам превосходят свойства керамики того же состава, изготовленной с применением одностадийного процесса. В частности, увеличена плотность керамики  $\rho$  с 93 до 97% от теоретической, улучшены следующие параметры: диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  (от 905 до 1379), коэффициент электромеханической связи  $k_p$  (от 0.34 до 0.48), а также пьезоэлектрические модули  $d_{31}$  (от -70 до -110 pC/N) и  $d_{33}$  (от 350 до 525 pC/N). Обнаружено также, что средний размер зерна в керамике уменьшается на порядок с 10 до 1  $\mu\text{m}$ . Таким образом, предложенный подход, без использования принудительного охлаждения от  $T_1$  до  $T_2$  позволяет получать керамику BSPT с существенно улучшенными параметрами. Метод может быть применен и для синтеза пьезоэлектрической керамики других химических составов.

## Литература

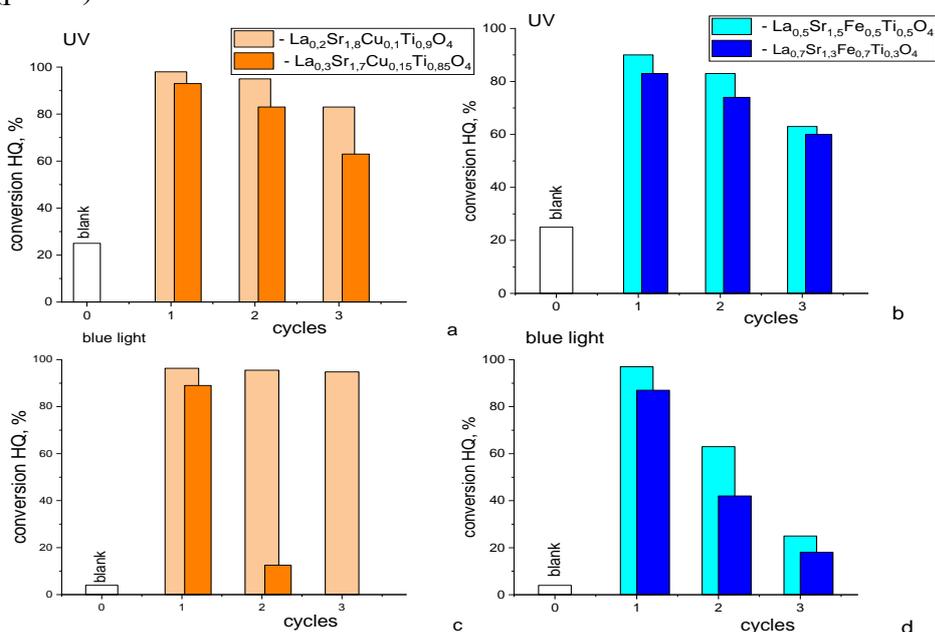
1. Eitel R.E., Randall C.A., Shrout T.R., and Seung-Eek park. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2002, 41/1(4A), 2099.
2. Chen I.W., Wang X.H. *Nature*, 2000, 404(9), 168.

# Фотокаталитические свойства слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_4$ (M - Cu, Fe) со структурой типа $\text{K}_2\text{NiF}_4$

Гырдасова О.И., Чупахина Т.И., Деева Ю.А., Упорова А.М., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю.

Институт Химии Твердого Тела, УрО РАН, Екатеринбург 620990, Первомайская, 91  
e-mail: gyrdasova@ihim.uran.ru

Слоистые перовскитоподобные титанаты стронция (гомологический ряд Раддлесдена-Поппера  $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ ,  $n$  – число октаэдрических слоев  $\text{TiO}_6$  в элементарной ячейке) имеют структурное сходство с анатазной фазой  $\text{TiO}_2$ . Значения ширины запрещенной зоны титанатов стронция и  $\text{TiO}_2$  сопоставимы (3,3 эВ для  $\text{TiO}_2$  и 3.49 эВ для  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$ ). Это предполагает использование титанатов стронция в качестве фотокатализатора окисления токсичных ароматических соединений. Кристаллический  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  проявляет фотоактивность только в УФ диапазоне, как и  $\text{TiO}_2$ . Основными способами расширения спектрального рабочего диапазона  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  является сопряженное допирование La и d-металлами в позициях А и В. Целью данной работы является синтез новых сложных оксидов  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  (M–Cu, Fe;  $0 \leq x \leq 0.7$ ) в высокодисперсном состоянии, исследование их оптических свойств и поведения в реакциях фотоокисления эталонного вещества - 1,4-дигидроксибензола (гидрохинона, ГХ) при освещении светом УФ и видимого диапазонов. Стабильность работы катализаторов проверена в трёх последовательных циклах окисления в течение 8 часов. Установлено, что все твердые растворы проявляют высокую фотокаталитическую активность в обоих световых диапазонах (рис. 1).



**Рисунок 1.** Степень конверсии ГХ без катализатора (blank) и с использованием катализатора  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$  в зависимости от типа облучения и цикла в течение 8 ч

Работа выполнена при поддержке РФФ, проект № 24-23-20123.

## Исследования механокомпозитов клиноптилолит-полиэтиленгликоль

Дабижа О.Н.<sup>1,2</sup>, Шилова О.А.<sup>2</sup>

1 - Забайкальский государственный университет, Чита, Россия

2 - НИЦ "КИ"- Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: dabiga75@mail.ru

Механохимическая активация природных цеолитов совместно с синтетическими полимерами, такими как поливиниловый спирт [1], полиакриламид [2] изменяет их сорбционную нефтеемкость. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) интересен как гидрофильный модификатор, благодаря содержанию оксиэтиленовых, гидрофобных этиленовых и концевых гидроксильных групп [3]. Органоминеральные сорбенты получали механоактивацией воздушно-сухой смеси цеолитовых пород: клиноптилолит-стильбитовой (I) и клиноптилолитовой (II) (Холинское и Шивыртуйское месторождения) с добавками 10 (I10; II10) и 20 мас. % (I20; II20) полиэтиленгликоля (ПЭГ-4000, ТУ 2483-008-71150986-2006) в вибрационной мельнице Retsch MM 400 в течение 166 и 388 с (' и ''), что отвечает дозе механической энергии 2.16 и 5.04 кДж/г. Истинную плотность определяли пикнометрическим методом (рабочая жидкость – керосин КО-25  $d_{20}^{\circ C} = 0.795$  г/см<sup>3</sup>), насыпную плотность и влажность – гравиметрическим методом. Нефтеемкость порошкового сорбента на твердой поверхности вычисляли после его помещения в чайный пакетик, погружения в нефть (ГОСТ 9965-76) и выдерживания в ней в течение 15 минут, с учетом холостой пробы. Полученные результаты приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физические и сорбционные свойства цеолитных образцов

Свойства	Доза энергии D = 2.16 кДж/г					
	I'	II0'	I20'	II'	II10'	II20'
Влажность, %	2.59	2.61	3.52	1.30	2.71	3.49
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.635	0.651	0.558	0.518	0.538	0.534
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2.258	2.141	1.932	2.218	2.309	1.898
Нефтеемкость, г/г	1.12	1.19	1.28	1.27	1.37	1.40
Свойства	Доза энергии D = 5.04 кДж/г					
	I''	II0''	I20''	II''	II10''	II20''
Влажность, %	1.11	2.30	2.40	2.00	3.01	3.30
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.613	0.624	0.557	0.489	0.571	0.474
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>	2.418	2.391	1.903	2.275	2.142	2.095
Нефтеемкость, г/г	1.20	1.23	1.27	1.38	1.40	1.38

Установлено, что механоактивационное воздействие (D = 2.14 и 5.04 кДж/г) приводит к изменению физических свойств цеолитных сорбентов. Нефтеемкость механокомпозитов на основе клиноптилолитовой породы (II) и ПЭГ составляет ~1.4 г/г, что на 8 – 15 % выше, чем у аналогов на основе клиноптилолит-стильбитовой породы (I).

### Литература

1. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. *Неорг. матер.* 2022 Т. 58. № 12. С. 1383-1395.
2. Дабижа О.Н., Хамова Т.В., Шилова О.А. *Неорг. матер.* 2023 Т. 59. № 10. С. 1164-1176.
3. Попов А.С., Максимов Г.С., Смоленков А.Д., Шпигун О.А., Чернобровкина А.В. *Вестн. Москв. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2021. Т. 62. № 2. С. 164-174.

Исследование проводили в соответствии с темой ГЗ в НИЦ КИ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3.



## Свойства композитных структур сегнетоэлектрик-диэлектрик, сформированных методом химического осаждения из растворов

Делимова Л.А.<sup>1</sup>, Анкудинов А.В.<sup>1</sup>, Гущина Е.В.<sup>1</sup>, Юферев В.С.<sup>1</sup>,  
Якушев В.А.<sup>2</sup>, Серегин Д.С.<sup>2</sup>, Сигов А.С.<sup>2</sup>, Воротилов К.А.<sup>2</sup>

1 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН

2 - РТУ МИРЭА

e-mail: ladel@mail.ioffe.ru

Пористая сегнетоэлектрическая (СЭ) керамика и возникший к ней интерес связан с возможностью введения второго компонента композита, обеспечивающего новые физические свойства и применения. В данной работе пористые СЭ пленки цирконата-титаната свинца  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) толщиной 315 nm формировались на Si/SiO<sub>2</sub>/Ti/Pt подложках методом химического осаждения из растворов с применением поверхностно-активного вещества Brij 76, создающего равномерно распределенные поры каналообразной формы с размером диаметра около 30 nm [1]. Пленки с пустыми порами сохраняют поляризационные свойства, хотя с меньшей величиной переключаемой остаточной поляризации  $\sim 19 \mu C/cm^2$ . Методом атомно-слоевого осаждения внутрь пор пленок была введена фаза диоксида титана, которая внесла в структуру резистивную составляющую.

Показано, что при облучении светом видимого и УФ диапазона в короткозамкнутых структурах Pt/PZT/TiO<sub>x</sub>/Pt наблюдается стационарный фотовольтаический ток, связанный с фазой TiO<sub>x</sub>, в то время как в пленках с пустыми порами стационарный фототок не наблюдается. Полагаем, что под действием видимого света электроны из валентной зоны TiO<sub>x</sub>, возбуждаются на состояния  $Ti^{3+}$  в запрещенной зоне и перемещаются по ним под действием электрического поля нижнего барьера Шоттки, что объясняет наблюдаемый фототок. Обнаружено, что поляризация влияет на величину стационарного фототока, которая при смене знака поляризации меняется на  $\sim 50$  pA. Это вызвано неполной компенсацией поляризационного заряда на границе с порой, что создает внутри поры встроенное поле, стимулирующее или препятствующее протеканию фототока в зависимости от знака поляризационного заряда. Исследованы особенности протекания тока в композитной среде Pt/PZT/TiO<sub>2</sub>/Pt, обнаружена асимметрия отклика структуры на полярность приложенного напряжения и возникновение двух резистивных состояний, связанных с фазой TiO<sub>2</sub>. Полученные композитные структуры являются перспективным материалом для применений в устройствах приема и обработки информации.

### Литература

1. Atanova A.V., Zhigalina O.M., Khmelenin D.N., Orlov G.A., Seregin D.S., Sigov A.S., Vorotilov K.A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2022, 105, 639.

Авторы РТУ МИРЭА благодарят за финансовую поддержку Минобрнауки России (госзадание № FSFZ-2023-0005).

## Физико-химические свойства модифицированных углеродных сорбентов медицинского назначения

Деягина М.С., Седанова А.В., Пьянова Л.Г., Лавренов А.В.

ЦНХТ ИК СО РАН, Омск, Россия

e-mail: medugli@ihcp.ru

Углеродные сорбенты широко используются для детоксикации организма при проведении сорбционной терапии (гемо-, энтеро-, вальнеросорбции). В Центре новых химических технологий ИК СО РАН одним из перспективных направлений исследований являются работы по созданию мезопористых углеродных сорбентов типа Сибунит, модифицированных веществами, обладающими биологической активностью (с антибактериальными, противогрибковыми, противовоспалительными свойствами).

К настоящему времени получен целый ряд биосорбентов – углеродных носителей с избирательными свойствами, модифицированных карбоновыми кислотами (гликолевая, молочная, салициловая, сульфосалициловая), их производными (трибутирин, сульфаниламид), аминокислотами (глицин, глутаминовая кислота) без использования катализаторов и органических растворителей [1]. Исследованы процессы адсорбции модификаторов на углеродном сорбенте и определены оптимальные параметры модифицирования: растворитель, соотношение «углеродный сорбент-модификатор», концентрация модификатора, время установления равновесия в системе и др. [2]. Физико-химические свойства модифицированных углеродных сорбентов изучены методами ИК-спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, элементным, термическим, спектрофотометрическим анализами и др. Показаны высокие адсорбционные свойства сорбентов в отношении органических красителей (метиленовый синий, метаниловый желтый), пестицидов (ивермектин, дельтаметрин). Установлена возможность десорбции нанесенных биологически активных веществ в модельные среды.

По результатам медико-биологических испытаний определены различия в биологической активности модифицированных образцов по отношению к патогенным бактериям, дрожжеподобным грибам *in vitro* [3]. В условиях эксперимента на лабораторных животных доказана целесообразность проведения энтеросорбции при острых отравлении экзотоксинами с использованием модифицированных образцов [4].

Высокая биологическая активность модифицированных углеродных сорбентов по сравнению с исходным носителем обусловлена кислотно-основными свойствами нанесенных веществ, их способностью к миграции/биоразложению в водной среде. Преимущество разработанных биосорбентов перед лекарственными препаратами без использования носителя - пролонгированное действие биологически активных веществ при их миграции в биологическую среду с сорбента, сокращение числа приемов и дозировки лекарственного средства, снижение возможных негативных воздействий.

### Литература

1. Lavrenov A.V., P'yanova L.G., Leont'eva N.N. et al. Adsorption, 2023, 29, 309.
2. Sedanova AV., P'yanova L.G., Kornienko N.V. et al. J. Mater. Sci., 2023, 58, 11469.
3. Долгих В.Т., Пьянова Л.Г., Лавренов А.В. и др. Антибиотики и химиотерапия, 2022, 67(11-12), 4.
4. Dorozhkin V.I., Fedorov Y.N., Gerunova L.K. et al. Agricultural Biology, 2020. 55(2), 394.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

# Термическое расширение и фазовые превращения сульфатов $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ и $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$

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

1 - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова  
2 - Санкт-Петербургский государственный университет  
e-mail: demina.sofiya@bk.ru

В настоящей работе приводятся результаты исследований сульфатов  $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Методом порошковой терморентгенографии с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV выполнено исследование полиморфных превращений и термического расширения сульфатов. Проведен комплексный термический анализ (ДСК+ТГ) эндо- и экзотермических эффектов, происходящих *in situ* в сульфатах  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$  и  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Сульфат  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется в с.т. лангбейнита  $P2_13$ ,  $a = 10.553(3)$  Å [1]. Основной кристаллической структуры  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  является каркас  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , состоящий из связанных по вершинам структурных единиц  $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ . Октаэдр  $\text{CaO}_6$  связывается с тетраэдрами  $\text{SO}_4$  по вершинам. Подобные структурные единицы (модули)  $M(\text{TO}_4)_6$  были выделены впервые в [2] для описания октаэдрических-тетраэдрических каркасов. Результаты исследования термического расширения  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  показали отсутствие фазовых переходов в температурном интервале 25—900 °С. Коэффициенты термического расширения изменяются от  $\alpha_a = 10.4(2)$  при 25 °С до  $\alpha_a = 14.2(2) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 900 °С. По результатам ДСК и ТГ плавление происходит при температуре 1049 °С.

$\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  кристаллизуется в пр. гр.  $Pm\bar{c}n$  ( $a = 5.9834(1)$ ,  $b = 10.4492(2)$ ,  $c = 7.8292(2)$  Å). Основной кристаллической структуры  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  [3] является каркас  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ , состоящий из фундаментальных строительных единиц  $\text{Rb}(\text{SO}_4)_6$ , связанных по вершинам. Изучено термическое расширение полиморфов в широком интервале температур -170—1000 °С. Сульфат  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  испытывает отрицательное термическое расширение от -170 до -130 °С ( $\alpha_a = -10.3(3)$ ,  $\alpha_b = -8.6(2)$ ,  $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при -170 °С). При температуре 675 °С низкотемпературная модификация  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  переходит в высокотемпературную  $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4$  ( $P6_3/mmc$ ,  $a = 6.129(2)$ ,  $c = 8.460(5)$  Å). Коэффициенты термического расширения  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  до полиморфного перехода составляют  $\alpha_a = 36.9(6)$ ,  $\alpha_b = 21.23(7)$ ,  $\alpha_c = 144.4(8) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 650 °С. Коэффициенты термического расширения  $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  после полиморфного перехода составляют  $\alpha_a = 32.4(1)$ ,  $\alpha_c = 92.1(9) \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 675 °С. Кристаллическую структуру  $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  также слагает каркас  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ , связанный по ребрам, а структура фундаментальных строительных единиц  $\text{Rb}(\text{SO}_4)_6$  претерпевает изменения: атомы кислорода статистически разупорядочены с заселенностью 1/4.

## Литература

1. Boujelben M., Toumi M., Mhiri T. *Acta Cryst.* 2007, 63, 157.
2. Weber H.J., Schulz M., Schmitz S.: *J. of Phys.: Cond. Mat.*, 1989, 1, 8543-8557.
3. Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В.: *Кристаллография*, 1975, 20, 556–566.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ.

## Исследование газочувствительных свойств тонких плёнок $Cd_xPb_{1-x}S$ , полученных гидрокхимическим осаждением с использованием различной концентрации $CdCl_2$

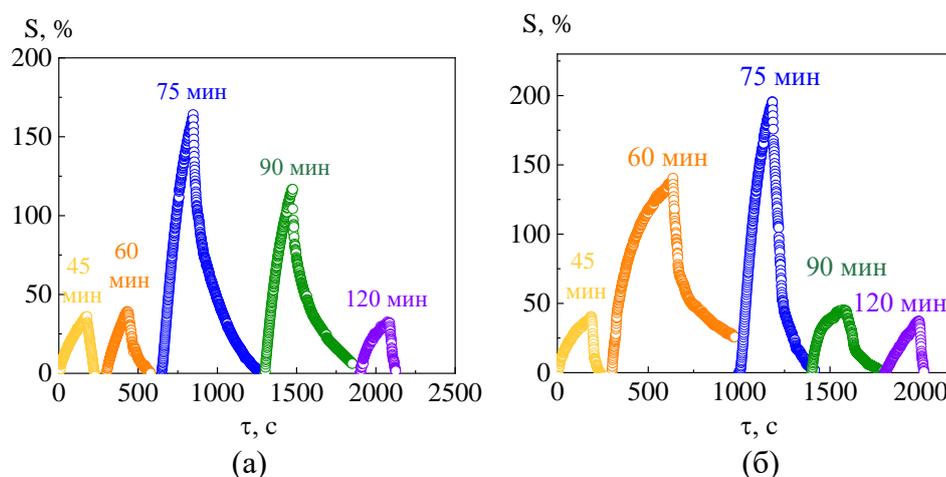
Дёмина Д.А.<sup>1</sup>, Селянина А.Д.<sup>1</sup>, Маскаева Л.Н.<sup>1,2</sup>, Марков В.Ф.<sup>1,2</sup>

1 - Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Россия, Екатеринбург

2 - Уральский институт ГПС МЧС России, Россия, Екатеринбург  
e-mail: dyominadar@mail.ru

Экстенсивное развитие химических предприятий и сельского хозяйства приводит к увеличению выбросов в атмосферу антропогенных агентов, одним из которых является газообразный аммиак. Поэтому разработка простых и дешёвых сенсоров резистивного типа является актуальной проблемой современного материаловедения. Чувствительными элементами для таких сенсоров могут служить тонкие плёнки твёрдых растворов, полученные в системе  $CdS-PbS$  с помощью простого и низкотемпературного метода гидрокхимического осаждения. Также преимуществом данного метода является осаждение материалов в неравновесных условиях с участием коллоидной стадии, что способствует формированию развитой микроструктуры и активных адсорбционных центров.

Процесс осаждения плёнок в системе  $CdS-PbS$  проводили на подложках из предметного стекла при варьировании времени синтеза от 45 до 120 мин. Реакционная смесь содержала фиксированные концентрации водных растворов  $PbAc_2$ ,  $Na_3Cit$ ,  $NH_4OH$  и  $N_2H_4CS$  при варьировании  $CdCl_2$  от 0.01 до 0.1 моль/л. На основе полученных тонких плёнок изготавливали чувствительные элементы с никелевыми контактами. Количественным параметром измерения отклика стало отношение разности сопротивлений пленки на воздухе  $R_0$  и в атмосфере аммиака  $R_t$  к сопротивлению пленки на воздухе  $R_0$ . Согласно полученным кинетическим зависимостям, максимальный отклик наблюдается для сенсорных элементов на основе плёнок, полученных с использованием 0.08 и 0.10 моль/л  $CdCl_2$  и времени синтеза 75 мин (рисунок 1). Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о возможности использования плёнок  $Cd_xPb_{1-x}S$  в качестве сенсорного элемента в датчиках для определения аммиака, работающих при комнатной температуре ( $25^\circ C$ ).



**Рисунок 1.** Кинетическая зависимость величины отклика  $S$  плёнок  $CdS-PbS$ , полученных с использованием 0.08 моль/л (а) и 0.10 моль/л (б)  $CdCl_2$  при варьировании времени осаждения от 45 до 120 мин. Концентрации аммиака в воздушной среде – 1120 ppm ( $800 \text{ мг/м}^3$ ), температура измерений –  $25^\circ C$ .

## Образование активного слоя накопления заряда в шпинели $\text{NiCo}_2\text{O}_4$

Дмитриев А.В., Владимирова Е.В.

*ИХТТ УрО РАН, Россия*

*e-mail: av.dmit.10.10@gmail.com*

Разработка псевдоемкостных материалов для суперконденсаторов требует знания состава и строения электрохимически активной зоны оксида, участвующей в накоплении заряда. Цель настоящей работы – установление толщины и строения электрохимически активной зоны в шпинели  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ .

Для установления особенностей накопления заряда в  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  исследования проведены на плёнках, полученных методом электростатического напыления (ЭН). Использование плёнок  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ , изготовленных методом ЭН, позволило исключить влияние различных добавок и связующих на результаты электрохимических исследований. Процессе накопления заряда исследовался методом циклической вольтамперометрии (CV) в растворе КОН с разным значением pH. Для определения состава и строения электрохимически активной зоны оксида привлечены методы рентгеновского анализа, электронной микроскопии, РФЭС, ТГ-ДСК и ЯМР  $^1\text{H}$ .

Анализ положения пиков CV от скорости развёртки потенциала показал, что по мере увеличения скорости наблюдается переход от обратимых к полностью необратимым окислительно-восстановительным реакциям. В области обратимых реакций обнаружен сдвиг положения пиков CV от pH раствора, равный  $\approx 90$  мВ/ pH. Наличие аномального сдвига позволяет утверждать, что смена заряда происходит в анионных гидроксидных комплексах металла.

Наличие OH-групп в результате взаимодействия  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  со щёлочью подтверждается анализом спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и РФЭС O1s, а также данными термического анализа. Отсутствие структурных изменений позволяет заключить, что гидроксид-ионы располагаются в тонком приповерхностном слое оксида. Высокое значение числа OH-групп на один поверхностный атом металла ( $\approx 2.9$  OH/M) позволяет заключить, что при щелочной обработке  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  гидроксидированной оказывается не только поверхность оксида, но и его приповерхностные слои. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением толщина такого слоя составляет  $\sim 0.4$  нм.

Установлено, что выдержка кобальтита никеля в щёлочи приводит к увеличению накопленного заряда с постепенным выходом на постоянное значение. Рост ёмкости обусловлен процессом образования гидроксидированного слоя, участвующего в накоплении заряда. Поэтому поиск способов увеличения толщины активного слоя можно рассматривать, как путь повышения ёмкости. В частности, путем применения электрохимического воздействия можно увеличить толщину активного слоя и, как следствие, величину накопленного заряда.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием (темы № 124020600004-7 и 124020600024-5).*

## **Анодно-оксидные покрытия на пористых порошковых материалах из губчатого титана**

Дмитриев И.Н., Яковлева Н.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Шульга А.М.

*Петрозаводский Государственный Университет, Петрозаводск, Россия*

*e-mail: ilya\_dmitriev\_1993@bk.ru*

Электрохимическое анодирование широко применяется для получения оксидных покрытий на металлах и сплавах (Al, Ti, Zr и др.). На поверхности компактного Ti во фторсодержащих электролитах в зависимости от условий процесса могут быть получены как самоорганизованные нанотрубчатые анодно-оксидные покрытия (АОП), так и оксидные покрытия, в которых в аморфную оксидную матрицу включены микроконусы (МКК) анатаза.

При формировании АОП на поверхности спеченных порошков, в частности, пористых порошковых материалов из губчатого титана (ППМ ГТ), значительно возрастает удельная поверхность образца и химическая активность по сравнению с АОП на компактных металлах. Отсюда следует, что исследование анодного структурирования ППМ ГТ весьма актуально, открывая перспективы расширения спектра функциональных применений порошковых материалов.

Целью работы являлось изучение анодирования ППМ ГТ в водном фторсодержащем электролите 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.15% HF. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при комнатной температуре электролита для плотности тока, приходящегося на единицу массы образца ( $j_m$ ), в диапазоне от 200 до 1890 мА/г. Морфология поверхности изучалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ).

Путем изучения особенностей роста и структуры АОП показано, что если при значении тока  $j_m \approx 200$  мА/г происходит формирование самоорганизованной аморфной TiO<sub>2</sub>, характеризующейся наличием регулярно расположенных пор/трубок нанометрового диаметра, то при  $j_m > 200$  мА/г в составе титаноксидной матрицы появляются наноструктурированные микроконусы (МКК)  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (анатаза) с диаметрами оснований от 0.5 до 3.0 мкм и высотой до 4.0 мкм, неравномерно располагающихся на всей поверхности АОП. Установлено, что стабильная совокупность микронаноструктур  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> образуется анодированием при  $j_m = 1000$ – $1300$  мА/г, когда порядка 60% МКК имеют  $\langle d_o \rangle = (1.5 \div 2.0)$  мкм. Полученные покрытия с иерархической микронаноструктурой на пористых материалах из спеченных порошков губчатого титана могут быть использованы как для формирования биоактивных, так и нанокомпозитных оксидных покрытий заданной функциональности.

# Сравнение сорбционных и фотокаталитических свойств $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$

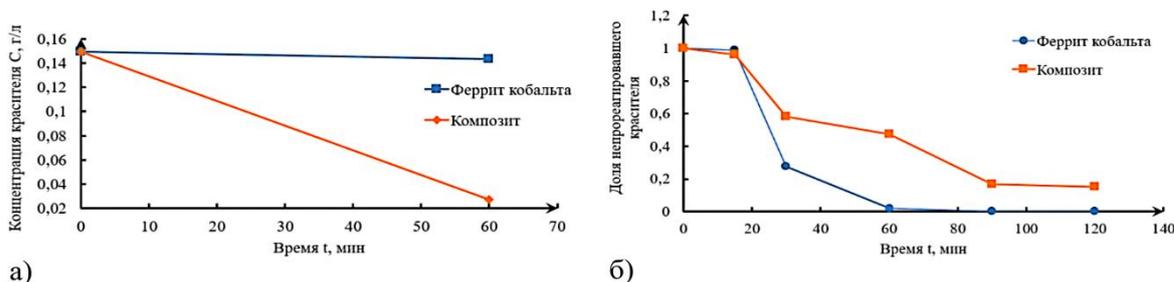
Дорошенко А.В.<sup>1</sup>, Томина Е.В.<sup>1,2</sup>

1 - Воронежский Государственный Университет, Воронеж, Россия

2 - Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова

e-mail: al.doroschenko2016@yandex.ru

В настоящее время качество воды снижается из-за постоянного попадания токсичных, не поддающихся биологическому разложению загрязнителей [1]. Для удаления химических загрязнений из воды фотокатализ является высокоэффективным методом [2]. Интерес к наноразмерным ферритам со структурой шпинели ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ) значительно возрос благодаря их полифункциональным свойствам. Однако наночастицы ферритов склонны к агрегации, что приводит к нестабильности материала. Уголь имеет низкую стоимость, стабилен, экологичен и обладает превосходной адсорбционной способностью. Синтез  $\text{MFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  позволит усилить функциональные свойства компонентов за счет синергетического эффекта [2-3]. Синтез  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  осуществляли методом цитратного горения. Исследование фотокаталитических свойств нанопорошков проводили, используя модельную реакцию окисления 2,4-динитрофенола (ДНФ) пероксидом водорода при УФ-облучении (две лампы LightBest UVC-E27, 25W). Исследование сорбционных свойств осуществляли, выдерживая раствор ДНФ в темноте в течение 60 минут. Измерение концентрации красителя проводили на фотоколориметре «КФК-3-01 “ЗОМЗ”».



а)

б)

Рису

**нок 1.** Кинетические кривые: а) процесса сорбции ДНФ; б) процесса фотокаталитического окисления ДНФ перекисью водорода

Сорбционная активность для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  намного выше (степень очистки - 81,72%), чем для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  (степень очистки - 3,99%). Фотокаталитическая активность наноразмерного  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  в процессе фентоноподобной окислительной деструкции ДНФ выше (степень деструкции - 99,95%), чем у  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{C}$  (степень деструкции - 84,71%).

## Литература

1. Brillas E. *Chemosphere*, 2023, 327, 138532.
2. Alqassem B., Banat F. and oth. *Sustainable Materials and Technologies*, 2024, 40, e00961.
3. Masuku M., Nure J.F. and oth. *Science of the Total Environment*, 2024, 908, 168136.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-23-00122.

## Высокоглиноземистые ВКВС и керамобетоны на их основе

Дякин П.В.<sup>1</sup>, Пивинский Ю.Е.<sup>1</sup>, Вихман С.В.<sup>2</sup>

1 - ООО Научно-внедренческая фирма "Керамбет-Огнеупор"

2 - СПбГТИ(ТУ)

e-mail: dyakin@mail.ru

В производстве керамобетонов широкое применение нашли высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) на основе обожженного на шамот китайского боксита. Целью работы является разработка новых и совершенствование существующих составов ВКВС высокоглиноземистого состава. Исходные материалы: обожженный на шамот китайский боксит марки Rota HD ( $Al_2O_3$  88,5%), плавленный корунд ( $Al_2O_3$  не менее 95,5%,  $SiO_2$  не более 0,5%,  $TiO_2$  2-3%), высокодисперсное кварцевое стекло – ВДКС ( $SiO_2$  98.9%,  $Al_2O_3$  0,7%).

*Матричная система на основе ВКВС боксита композиционного состава.* Получены и изучены свойства образцов, обожженных в интервале 900--1640 °С на основе ВКВС композиционного состава, состоящего из 66,5 масс. % спеченного китайского боксита марки Rota HD, 22 % плавленного корунда и 11,5 % высокодисперсного плавленного кварца - ВДКС. Изучено влияние температуры обжига в интервале 800 – 1640 °С на изменение фазового состава, структуры и некоторых свойств образцов материала, полученного на основе ВКВС композиционного состава. Посредством dilatометрических исследований при скорости неизотермического нагрева 300 °С/час установлено четыре характерных интервала температур, соответствующих обычному тепловому расширению (до 800 °С), спекания, сопровождаемого усадкой (800 – 1150 °С), муллитизации, сопровождаемой ростом (1150 – 1400 °С), спеканием замуллитизированного материала (1400 – 1500 °С). С применением комплекса методов исследований (РФА, dilatометрического анализа, оптической и электронной микроскопии) охарактеризованы фазовый состав и структура материалов в отмеченных интервалах температур обжига. После обжига при температурах 1400–1640°С материал характеризуется содержанием муллита в пределах 38 – 42 %, корунда - 50 – 55 %, стеклофаза и соединений титана – остальное.

*Матричная система на основе электрокорунда.* Методом совместного мокрого измельчения впервые были получены ВКВС смешанного состава на основе электроплавленного корунда (89 %) и высокодисперсного кварцевого стекла – ВДКС (11 %), характеризующиеся высокими реотехнологическими свойствами, что позволило получить отливки с пористостью 17,5 – 20 %. С использованием ВКВС этого состава были получены образцы прессованных и вибролитых керамобетонов. Способом вибролитья и литья из саморастекающихся бетонных смесей с влажностью 3,8 – 4,2 % получены образцы корундовых керамобетонов с открытой пористостью 11 – 15 % и пределом прочности при сжатии до 160 МПа. Выпущены и успешно испытаны на Магнитогорском металлургическом комбинате опытные партии, разработанных как формованных (блоки), так и неформованных керамобетонов (желобные массы).

## Наночастицы и их эффективность в технологии ВКВС боксита композиционного состава

Дякин П.В.<sup>1</sup>, Пивинский Ю.Е.<sup>1</sup>, Вихман С.В.<sup>2</sup>

*1 - Научно внедренческая фирма "Керамбет-Огнеупор"*

*2 - СПбГТИ(ТУ)*

*e-mail: dyakin@mail.ru*

Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС) боксита композиционного состава нашли широкое применение в производстве керамобетонов в системах:  $Al_2O_3-SiO_2$ ,  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$ . При получении ВКВС, в процессе мокрого измельчения в шаровых мельницах, в условиях повышенной температуры, высокой концентрации твердой фазы, оптимальных реотехнологических свойствах, "нарабатываются" наночастицы. При этом осуществляется механохимический синтез образования кремниевых и алюмокремниевых кислот.

Целью настоящих исследований является изучение свойств наночастиц, выделенных из ВКВС двух составов. Состав 1 - ВКВС на основе спеченного китайского боксита марки Rota HD - 10 % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС). Свойства ВКВС:  $\rho=2,72$  г/см<sup>3</sup>,  $W=11,6$  %, концентрация твердой фазы  $C_v - 0,70$ , медианный диаметр  $d_m=4,3$  мкм, коэффициент полидисперсности  $K_n=K_{80}/K_{20}=8$ . Состав 2 – ВКВС композиционного состава, состоящего из 66,5 масс. % спеченного китайского боксита марки Rota HD, 22 % плавленого корунда и 11,5 % ВДКС. Свойства ВКВС:  $\rho=2,76$  г/см<sup>3</sup>,  $W=11,0$  %,  $C_v - 0,70$ ,  $d_m=11$  мкм,  $K_n=K_{80}/K_{20}=17$ .

Наночастицы выделяли из исходных ВКВС методом длительного отстаивания (320 суток). Полученный слив (плотность 1,30-1,40 г/см<sup>3</sup>, размер частиц 10-300 нм) дополнительно концентрировали подсушкой. Предельная плотность суспензий:  $\rho - 1,75$  и 1,8 г/см<sup>3</sup> (состав 1 и 2 соответственно). Методом литья в гипсовые формы получены отливки пористостью 40-45 %. Исследования проводили на образцах как после сушки при 120 °С, так и обжига при 1200, 1400 °С.

Установлено, что в ВКВС-ой технологии реализуются два основных принципа получения наночастиц - диспергационный и конденсационный. При мокром измельчении, мелющие тела и частицы боксита, обладающие большей плотностью и твердостью по отношению к ВДКС, действуют в качестве измельчителя. При этом ВДКС обеспечивает гетеростабилизирующий эффект основной массы частиц, что предотвращает коагуляцию ВКВС.

Определена комплексная положительная роль наночастиц в технологии ВКВС и керамобетонов: на стадии получения ВКВС и формовочных систем они способствуют достижению оптимальных реотехнологических свойств; на стадии разогрева, обжига или службы определяют существенный рост прочности; способствуют формированию нанопористой структуры, непроницаемой для шлаков и расплавов; образованию вторичного муллита, что сопровождается определенным ростом, компенсирующим усадочные эффекты. При этом достигается эффект объемопостоянства. Данные явления позволяют значительно повысить служебные характеристики керамобетонов и соответственно увеличить сроки службы тепловых агрегатов.

## Мемристорные эффекты в твердотельном электролите $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Жовнерик Н.В., Троян Е.Ф., Смирнов А.Г., Степанов А.А.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
e-mail: kirknita8653@gmail.com*

Идея использования фазового перехода аморфных халькогенидов типа  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  в кристаллическую фазу для технологии электронной памяти развивалась уже более 60 лет [1]. Эта концепция основана на утверждении, что кристаллическая фаза, образовавшаяся из расплава, ответственна за эффект переключения. Нами установлено, что модификация локального порядка на границе раздела неупорядоченных халькогенидных пленок при возбуждении (переключении) не связана с плавлением таких образований. Это утверждение проливает новый свет на природу механизмов памяти, переключения и возникновения кристаллической фазы в исследуемом материале. Результаты наших исследований демонстрируют, что при воздействии внешнего электрического поля на границах раздела халькогенидных пленок формируются либо метастабильные дихалькогениды - полуметаллы Дирака, либо стабильные дихалькогениды - полуметаллы Вейля. В результате кристаллическая структура («шнур» проводимости) имеет две различные топологические квантовые фазы: 1) 2D топологическая квантовая фаза формируется при эффекте переключения (Dirac semimetal); 2) появление 3D Вейловской (Weyl semimetal) фазы характерно для энергонезависимого эффекта памяти. Так как структурный фазовый переход может быть инициирован внешним электрическим полем, то переход между двумя топологическими фазами может управляться изменением электрического потенциала на затворе тонкопленочного транзистора [1]. Мы также продемонстрировали, что эффекты переключения и памяти как аморфных РСМ, так и устройств резистивного переключения  $i$ -РСМ имеют общую мемристорную природу. В связи с полученными результатами нами была разработана единая физическая модель эффектов памяти и переключения в халькогенидных пленках [2]. Результаты исследования влияния внешнего давления на РСМ позволили открыть богатые экзотические свойства  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  соединения, которые можно использовать как для достижения топологической сверхпроводимости, так и в таком перспективном направлении электроники, как спинтроника [3].

### Литература

1. Е.Ф.Троян, Б.С. Колосницын, В.Н.Данько/Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных халькогенидных полупроводниковых соединениях  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ /, сборник трудов 11-международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» - С-Пб.; изд-во политехнического университета, (2018г.), стр.90-91
2. Колосницын Б.С., Троян Е.Ф./Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных неупорядоченных халькогенидных полупроводниках/, Доклады БГУИР, №2 (104), 2017, стр.25-30
3. Троян Е.Ф. Патенты РФ №2618959, 2017; US 9,865,811, 2018; EP 3151294, 2019

# Синтез сложных Ni- и Co-алюминиевых соединений на основе термоактивированного гиббсита: физико-химические свойства и применения в водородной энергетике

Жужгов А.В., Исупова Л.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*e-mail: faleks2010@gmail.com*

В работах [1-4] продемонстрирована возможность использования продукта центробежной термической активации гиббсита (ЦТА-ГБ) для получения ряда систем алюминия, содержащих переходные и не переходные металлы. Среди таких можно отметить Mg, Ba, Ni и Cu-алюминиевые системы состава  $MeAl_2O_4$  (где  $Me = Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ni^{2+}$  или  $Cu^{2+}$ ) путем гидрохимической обработкой продуктов термоактивации ЦТА-ГБ в растворах азотнокислых солей соответствующих металлов в гидротермальных ( $150^{\circ}C$ ) и «мягких» условиях (до  $100^{\circ}C$ ). В сопоставлении с традиционным керамическим методом, а также золь-гель технологиями (в том числе соосаждением) применение ЦТА-ГБ позволяет снизить температурный режим термической обработки и синтезировать высокодисперсные продукты алюмината магния, бария, никеля или меди более малоотходным методом, обеспечивающим сокращение количества исходных реагентов, стадий приготовления, стоков.

В настоящей работе с использованием ряда физико-химических методов исследования (РФА, ТА, СЭМ, азотная порометрия, ТПВ- $H_2$ ) показана возможность приготовления сложных Ni- и Co-алюминиевых соединений, в том числе со структурами стехиометрических шпинелей  $NiAl_2O_4$  и  $CoAl_2O_4$ , на основе продуктов центробежной термической активации гиббсита при варьировании концентрации Ni-, и Co-компоненты в широком диапазоне значений 10, 15, 20, 30, 40 и вплоть до 50 масс.% без классических стадий нанесения, соосаждения.

Образцы-катализаторы (с содержанием  $Ni^{2+}$  или  $Co^{2+}$  в 30-40 масс.%) в процессе каталитического извлечения (очистки) примесей кислорода из водорода, являющегося неотъемлемой технологической составляющей при получении жидкого криогенного параводорода, обеспечивают степень конверсии кислорода более 99%.

## Литература

1. Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Glazneva T.S. et al. // Chemistry. 2022. V. 4. P. 318–328.
2. Zhuzhgov A.V., Kruglykov V.Yu., Suprun E.A. et al. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 95. P. 512–518.
3. Zhuzhgov A.V., Isupova L.A., Suprun E.A. et al. // ChemEngineering. 2023. V. 7. P. 1–16.
4. Ivanova Y., Zhuzhgov A., Isupova L. // Inorg. Chem. Comm. 2024. V. 162. P. 1–9.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-23-00241)*

# Гибридные люминесцирующие материалы на основе полиметилметакрилата и наночастиц $\text{MeO}_2(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ ( $\text{Me}=\text{Zr}, \text{Ti}$ ; $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$ )

Завьялова А.Ю.<sup>1</sup>, Смыслов Р.Ю.<sup>2</sup>, Бугров А.Н.<sup>1,2</sup>

1 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

2 - ИВС РАН, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199004

e-mail: zavialova.a.y@gmail.com

Интерес к разработке новых гибридных люминесцирующих материалов обоснован перспективами их применения в качестве устойчивых к старению защитных покрытий для ценных бумаг, эталонов для юстировки фотометрических приборов, комплектующих для создания светодиодов и твердотельных лазеров, а также систем для визуализации биологических объектов, клеточных структур и анализа токсинов [1, 2]. Сочетание физико-механических характеристик полимерной матрицы с люминесцентными свойствами наночастиц, а также наличие разветвленной шитой структуры полимер-неорганических гибридов позволяет продлить срок службы светоизлучающего материала, расширить диапазон длин волн возбуждения его фотолюминесценции, а также повысить эффективность передачи энергии от полимерной матрицы к фотоактивным центрам [3, 4]. Безопасность гибридного люминесцирующего материала для живых объектов и окружающей среды достигается сочетанием биосовместимого полимера и биоинертного кристаллического нанолюминофора.

В гидротермальных условиях были синтезированы нанолюминофоры  $\text{MeO}_2(\text{Ln}_2\text{O}_3)$  ( $\text{Me}=\text{Zr}, \text{Ti}$ ;  $\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Tb}$ ), содержащие от 2 до 15 мол.% ионов лантаноидов. Кристаллическую структуру, размер, форму, элементный и фазовый составы полученных наночастиц люминофоров исследовали с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Люминесцентная спектроскопия в комбинации с вышеперечисленными методами позволила исследовать взаимосвязь локального окружения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в синтезированных нанолюминофорах со штарковским расщеплением их оптических термов в спектрах испускания. Выявлено влияние надмолекулярной структуры гибридного материала на перенос энергии электронного возбуждения с полимерной матрицы на фотоактивные центры наночастиц  $\text{MeO}_2(\text{Ln}_2\text{O}_3)$ . Установлено, что включение в кристаллическую структуру  $\text{ZrO}_2$  одновременно ионов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  не позволяет селективно возбуждать фотоактивные центры, активируя люминесценцию только в красной или только в зеленой области спектра. В свою очередь включение в матрицу полиметилметакрилата сразу двух типов кристаллических нанолюминофоров  $\text{ZrO}_2(\text{Eu}_2\text{O}_3)$  и  $\text{ZrO}_2(\text{Tb}_2\text{O}_3)$  дало возможность получить материал с перестраиваемым в зависимости от длины волны возбуждения спектром люминесценции для юстировки монохроматоров фотометрических приборов.

## Литература

1. Peng Lu, Mengdie Zhou et al., *Adv. Optical Mater.* 2023,11, 2301101.
2. Alexander N. Bugrov, Anastasia Yu. Zavialova et al., *Luminescence* 2018, 33, 837–849.
3. Ruitao Chai, Hongzhou Lian et al., *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 610–616.
4. Alexander N. Bugrov, Ruslan Yu. Smyslov et al., *Journal of Luminescence* 2019, 207, 157–168.

## Диффузия воды в мезоструктурированных материалах SBA-15 и MCM-41: роль размера пор и структурных особенностей

Морозов Е.В.<sup>1,2</sup>, Кирик С.Д.<sup>1,3</sup>, Новикова С.А.<sup>1</sup>, Зайцева Ю.Н.<sup>1</sup>

1 - ИХХТ СО РАН, Красноярск, Россия

2 - ИФ СО РАН, Красноярск, Россия

3 - СФУ, Красноярск, Россия

e-mail: j-n-zaitseva@yandex.ru

Структурированные мезопористые материалы представляют широкий практический интерес для применения в области гетерогенного катализа, адсорбции, разделения, в системах точечной доставки лекарств и газовых сенсорах благодаря своей регулярной упорядоченной мезоструктуре, большой внутренней удельной поверхности и объему пор, возможности прививать различные химические группы к своей поверхности. Среди мезопористых материалов SBA-15, MCM-41 являются наиболее перспективными для ряда практических приложений в качестве носителей активной фазы в гетерогенном катализе, благодаря достаточно большой толщине силикатных стенок, гексагональной геометрии мезопор (4-12 нм), простоте синтеза и дальнейшей функционализации, высокой температурной и механической стабильности.

Метод ЯМР спектроскопии с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП) достаточно давно и успешно применяется для исследования процессов транспорта жидких сред в микро-, мезо- и макропористых средах. Данный метод позволяет проводить неинвазивное измерение молекулярной диффузии в мезоструктурированных материалах, включая диффузию внутри частиц, ограничения транспорта внешней поверхностью частиц и скорость молекулярной миграции через весь объем системы.

В работе исследована диффузия воды в мезоструктурированных материалах SBA-15 и MCM-41 методом ЯМР спектроскопии с импульсным градиентом магнитного поля.

Проведение диффузионных исследований в порошковых образцах SBA-15 и MCM-41 осуществлялось при различном содержании воды и постоянной температуре 23°C. В случае изотропной диффузии, когда молекулярная миграция не имеет выделенного направления, амплитуда диффузионного затухания амплитуды сигнала спинового эхо описывается простым экспоненциальным уравнением. Однако в случае мезопористых материалов, молекулярная миграция является анизотропной вследствие неодинаковой вероятности трансляционного движения молекул воды вдоль и поперек выделенного направления (оси канала).

Установлено, что диффузия молекул воды при низких значениях содержания воды протекает через свободное пространство в газовой фазе пористой матрицы. При достижении коэффициента заполнения ( $\varphi$ )  $\sim 0.7$  наблюдается наибольшее падение значения подвижности, что объясняется капиллярной конденсацией воды в устьях пор: молекулы воды на своем пути больше не могут свободно перемещаться в газовой фазе. Дальнейшее увеличение содержания воды приводит к незначительному возрастанию  $D_{iso}$ , в пределе достигающему значения, характерные для жидкой среды ( $D_0=2.1 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с). Небольшое отличие в зависимостях между образцами SBA-15 и MCM-41 объясняется разницей в гранулометрических характеристиках порошков.

*Работа выполнена в рамках государственного задания (проект №121031500209-6), с использованием приборов КРЦКП КНЦ СО РАН.*

# Кинетические особенности формирования наномодифицированных гидратационно-синтезных систем твердения

Артамонова О.В., Закатов А.Б.

ВГТУ, Воронеж, Россия  
e-mail: zakatovartem@yandex.ru

Для гидратационно-синтезных (полиминеральных цементных) систем твердения в рамках кинетического подхода, обеспечивающего получение данных о скорости, температурном коэффициенте скорости, эффективной энергии активации процесса гидратации цемента, экспериментально изучено влияние фактора введения нанодобавок, модифицирующих структуру цементного камня. Для управления структурообразованием гидратационно-синтезных цементных систем твердения разработана методика золь-гель синтеза для получения комплексной наноразмерной добавки (КНД) на основе  $\text{SiO}_2$  [1]. Установлено, что введение в цементную систему нанодобавок в зависимости от их вида и дозировки изменяет кинетические параметры развития процесса. Это обусловлено двух-, трехкратным снижением эффективной энергии активации процесса. Показано, что применение разработанной КНД на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$ , родственных по кристаллохимическому строению минералам новообразований цементного камня, при дозировке 0,01 % от массы цемента обеспечивает завершение процесса твердения практически в первые сутки. На основе кинетических исследований выявлено противоречие в отношении одновременного совместного использования фактора повышения температуры и фактора введения нанодобавок. Показана целесообразность и эффективность использования наномодифицирующих добавок при температурах не выше  $+30^\circ\text{C}$ , поскольку повышение температуры для всех систем с добавками приводит к понижению температурного коэффициента  $\gamma(T)$  до значений 1,0 – 1,1 и, как результат этого, к переходу процесса гидратации в область жесткого диффузионного контроля, тормозящего процесс. Установлено, что наномодифицирование структуры цементного камня сопровождается повышением величины прочности в 28-суточном возрасте на 45 – 65 %. Коэффициент эффективности, предложенной КНД на основе наночастиц  $\text{SiO}_2$  по критерию прочности цементного камня в 1 сутки твердения в 2,5 раза выше по сравнению с добавкой углеродных нанотрубок (УНТ) (табл. 1).

**Таблица 1.** Основные критерии и коэффициенты эффективности наномодифицирования систем твердения цемента при введении добавок КНД и УНТ

Основные критерии и коэффициенты эффективности	Показатели для составов		
	Ц + В	Ц+В+КНД	Ц+В+УНТ
ЭЭА процесса гидратации $E_a$ , кДж/моль	173,4	61,7	76,2
Время достижения 75-и %-ой степени гидратации цемента в нормальных условиях твердения $S_2(\tau)$ , сут	28	1	3
Коэффициент эффективности наномодифицирования по ускорению гидратации, крат.	-	28 – 30	9 – 10
Достижимая максимальная прочность $R(\tau = 28 \text{ сут})$ в нормальных условиях твердения, МПа	55	90	80
Коэффициент эффективности наномодифицирования по повышению прочности $R(\tau = 28 \text{ сут})$ , отн. един.	-	1,64	1,45

## Литература

1. Артамонова О.В. Синтез наномодифицирующих добавок для технологии строительных композитов: монография. Воронеж: Воронежский ГАСУ, 2016. 100 с.

## Примесное поглощение ионами переходных элементов в многокомпонентных теллуридных стеклах

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

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
e-mail: xef7@mail.ru

Стекла на основе диоксида теллура являются привлекательным материалом для создания оптических устройств и материалов, работающих в видимой и ближней ИК области спектра. Однако, широкому их применению препятствует высокий уровень оптических потерь, обусловленный атомами переходных элементов и гидроксогрупп.

В данной работе изучены влияния примесных ионов меди(+2), никеля(+2), кобальта(+2) и хрома(+3) на прозрачность теллуридных стекол состава  $(\text{Te}_2\text{MoO}_7)_{0.63}(\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8)_{0.07}(\text{Bi}_2\text{WO}_6)_{0.30}$ . Образцы были получены расплавным методом с использованием ортотеллуровой кислоты, гептамолибдата и паравольфрамата аммония, нитратов висмута и цинка в качестве исходных веществ. Оптические свойства стекол различной толщины и легированные указанными примесными атомами были охарактеризованы по зарегистрированным во всем диапазоне прозрачности спектрам пропускания.

Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  обнаруживают две интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней ИК области с максимумами при 810 и 1314 нм и менее выраженным максимумом при  $\approx 730$  нм, соответствующие разрешенным электронным переходам  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$  и  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ , а также спин запрещенному переходу  ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1\text{E}_g(\text{D})$ , соответственно. Для стекол, легированных ионами  $\text{Co}^{2+}$  на спектрах, присутствуют две интенсивные полосы поглощения: первая является относительно узкой, находится вблизи края поглощения и имеет максимум при 587 нм и отнесена к переходу  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$  в тетраэдрической координации, а вторая полоса является достаточно широкой с максимумом при 1380 нм и относится к переходу  ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}({}^4\text{F})$  для тетраэдрического окружения  $\text{Co}^{2+}$ , который расщепляется на подуровни с переходами:  $\Gamma_8({}^4\text{A}_2, {}^4\text{F}) \rightarrow \Gamma_{7+}({}^4\text{T}_1, {}^4\text{F})$  при  $\approx 950$  нм,  $\Gamma_8({}^4\text{A}_2, {}^4\text{F}) \rightarrow \Gamma_8({}^4\text{T}_1, {}^4\text{F})$  при  $\approx 1375$  нм,  $\Gamma_8({}^4\text{A}_2, {}^4\text{F}) \rightarrow \Gamma_6({}^4\text{T}_1, {}^4\text{F})$  при  $\approx 1925$  нм. Нахождение в стекле атомов меди(+2) обуславливает появление в спектре интенсивной полосы поглощения с максимумом при 820 нм, относящейся к суперпозиции трех электронных переходов  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ ,  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{E}_g$  и  ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ . Для ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в видимой и ближней ИК области обнаружена интенсивная полоса поглощения с максимумом при 663 нм, отнесенные к электронному переходу  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{F})$ .

По серии образцов стекол с различным содержанием рассматриваемых примесных ионов был вычислен удельный коэффициент поглощения и выявлена его спектральная зависимость во всем диапазоне прозрачности. На основании нее показано, что для достижения уровня оптических потерь в 100 дБ/км в стеклах изученного состава массовое содержание атомов никеля, кобальта, меди и хрома не должно превышать 140 ppb, 100 ppb, 20 ppb, 10 ppb, соответственно.

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

## **Влияние соотношений модифицированных крахмала и хитозана на свойства полимерных пленок на их основе**

Зарубин Д.М., Качалова Е.А., Масленникова М.С., Смирнова Л.А.,  
Абарбанель Н.В., Петухов А.Н.

*ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Россия, 190013, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
e-mail: dimazarubin493@gmail.com*

Рынок гибких упаковок стремительно растет с каждым годом. Наибольшую долю рынка имеют полиэтиленовые пленки низкой плотности и биаксиально-оринетированные пленки (БОПП-пленки). Они нашли применение в таких отраслях промышленности как косметическая, табачная и пищевая, в частности, для вакуумных упаковок. Синтетические полимерные пленки отлично подходят для хранения продуктов из-за отсутствия вредного воздействия на них и ввиду хорошего соотношения прочности и гибкости. Однако синтетические полимеры крайне долго разлагаются в естественных условиях, оказывают экологическую нагрузку на окружающую среду, а некоторые не подвергаются полному разложению.

Мировое научное сообщество уже сейчас движется в направлении по снижению производства синтетических полимеров, и достигло некоторых успехов, появились альтернативные биоразлагаемые полимеры, время биоразложения которых составляет от 2 месяцев до 3 лет. Однако они уступают по своим свойствам синтетическим материалам. В связи с этим актуальной задачей является синтез биоразлагаемых полимерных пленок, которые обладали бы сравнительными характеристиками с синтетическими пленками и имели контролируемое время разложения с низкой экологической нагрузкой. Целью данной работы является получение биоразлагаемых пленок на основе модифицированных полисахаридов и исследование их газотранспортных свойств.

Наиболее распространенными после целлюлозы биосовместимыми и биоразлагаемыми полисахаридами являются хитозан и крахмал, сырьевые источники которых непрерывно возобновляются. С целью повышения механических свойств и совмещения в растворе этих полисахаридов была выполнена их модификация: хитозан по реакции с энантовым альдегидом; крахмал – привитой сополимеризацией с акриламидом. Были получены однородные водные растворы на основе смеси модифицированных полисахаридов, из которых отливались пленки с добавлением глицерина в качестве пластификатора.

Были изучены физико-механические и газотранспортные свойства полимерных пленок на основе модифицированных хитозана и крахмала в соотношениях 1:1, 1:2 и 1:3, соответственно, по отношению к основным компонентам воздуха ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) при температуре 23°C, а также проведен сравнительный анализ удельной проницаемости по кислороду БОПП-пленок и синтезированных пленок.

По результатам исследования было установлено, что увеличение доли модифицированного крахмала приводит к уменьшению физико-механических свойств, но в то же время увеличиваются барьерные свойства по отношению к газам.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Нижегородской области для молодых ученых из областного бюджета в форме субсидии.*

## Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов

Иванова В.Н., Басова Т.В.  
*ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия*  
*e-mail: vikiivanova2660@gmail.com*

Гибридные материалы на основе углеродных нанотрубок (CNT) и полиароматических молекул, таких как производные фталоцианинов металлов (MPc), представляют большой научный интерес в связи с синергетическим сочетанием свойств двух компонентов, что позволяет значительно увеличить технологические возможности их применения. Возможность варьирования заместителей во фталоцианиновом кольце позволяет использовать многочисленные способы ковалентной и нековалентной функционализации углеродных нанотрубок для получения новых гибридных материалов. Сочетание свойств углеродных нанотрубок (квазиодномерная электронная структура, более высокая проводимость по сравнению с фталоцианинами, большая площадь поверхности) и фталоцианинов металлов (высокая чувствительность к различным газам-аналитам) приводит к созданию уникальных адсорбционно-резистивных газочувствительных систем. В настоящей работе были получены гибридные материалы путем нековалентной функционализации SWCNT производными фталоцианина цинка с различным количеством оксипириновых заместителей SWCNT/ZnPc-n\*py ( $n = 0, 1, 2, 4$ ). Также получены 3D гибридные материалы перекрёстным «сшиванием» SWCNT молекулами фталоцианинов кремния, кобальта и цинка. Полученные гибридные материалы охарактеризованы методами КР- и ИК-спектроскопии, СЭМ, ПЭМ, ТГА и ИСП-АЭС. Исследовалось влияние количества оксипириновых заместителей во фталоцианиновом кольце на адсорбционно-резистивные сенсорные свойства материала на аммиак (1-100 ppm). Показано, что гибридные материалы с ZnPc, содержащие четыре оксипириновых заместителя, проявляют наибольший сенсорный отклик на аммиак с пределом обнаружения 0.4 ppm. Показано, что среди полученных 3D гибридных материалов наилучшими сенсорными характеристиками обладал 3D материал с периферийно-замещенным фталоцианином кобальта (SWCNT/CoPc-3D) с пределом обнаружения аммиака 62 ppb и пределом обнаружения сероводорода 18 ppb. Показано, что сенсорный отклик SWCNT/CoPc-3D на аммиак в 15-37 раз выше, а на сероводород в 8-40 раз выше, чем сенсорный отклик исходных SWCNT. Продемонстрировано, что чувствительность гибридных материалов к аммиаку и сероводороду значительно выше, чем к парам CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, этанола, ацетона и дихлорметана. Дополнительно были исследованы свойства сенсора при различных температурах (25-80 °C) и относительной влажности (0-75%).

Таким образом, показана возможность применения гибридных материалов на основе нанотрубок и фталоцианинов в качестве активных слоёв адсорбционно-резистивных сенсоров для определения низких концентраций аммиака и сероводорода (вплоть до 1-2 ppm). Таким образом, было показано влияние природы заместителей во фталоцианиновом кольце и типа функционализации углеродных нанотрубок на сенсорные свойства гибридного материала.

## Композитные материалы и структуры на основе графена для сенсоров

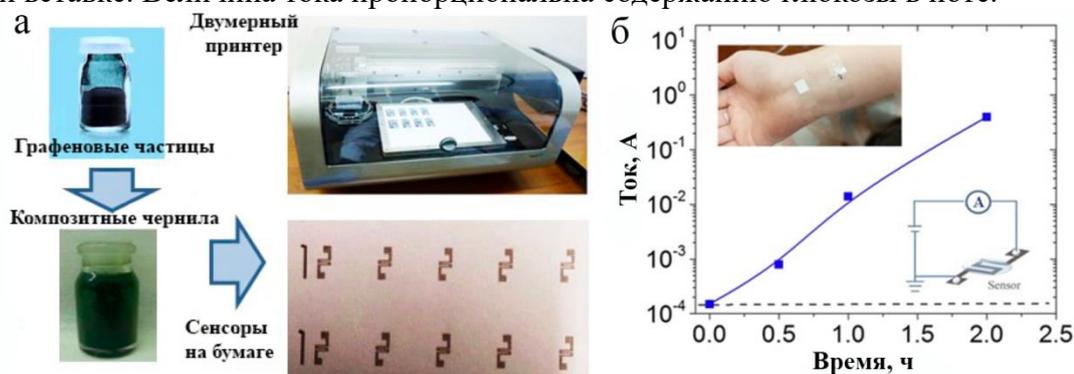
Иванов А.И.<sup>1</sup>, Антонова И.В.<sup>1,2</sup>, Бузмакова А.А.<sup>1,2</sup>, Соотс Р.А.<sup>1</sup>,  
Небогатикова Н.А.<sup>1</sup>

1 - Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Россия, 630090,  
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13

2 - Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630073, г.  
Новосибирск, проспект Карла Маркса, 20  
e-mail: aiivanov@isp.nsc.ru

Благодаря структуре, большой удельной поверхности и возможности ее модификации графен и его трехмерные (3D) аналоги (композитные материалы) привлекают к себе большой интерес исследователей как с точки зрения создания молекулярных сенсоров, так и с точки зрения понимания протекающих процессов. По сравнению с другими углеродными наноматериалами слои на основе графена обладают такими преимуществами как высокая электропроводность и большая величина удельной поверхности. Эти характеристики способствуют эффективной адсорбции молекул и детектированию химических соединений. В частности, графен перспективен для приложений по обнаружению газов или анализу биологических жидкостей.

Цель данной работы заключается в создании, теоретическом и экспериментальном обосновании выбора слоев с контролируемой структурой на основе графена для создания систем ультрачувствительных сенсоров пота, паров, или растворов. С использованием технологии 2D печати показана возможность создания неинвазивных сенсоров глюкозы, дыхания, касания [1, 2]. Схематичное изображение этапов создания сенсорных структур представлено на рис. 1а. Результат их реакции – изменение тока при напряжении 0,5 В в зависимости от времени ношения на запястье, представлена на рис 1б. Датчик, закрепленный на запястье, вынесен в верхнюю вставку. Схема измерений приведена во второй вставке. Величина тока пропорциональна содержанию глюкозы в поте.



**Рисунок 1.** Сенсорные структуры на основе графеновых композитов: а) этапы создания сенсорных структур, б) изменение проводимости сенсора в зависимости от времени ношения на запястье.

### Литература

1. Antonova I.V., Ivanov A.I., Shavelkina M.B., Poteryayev D.A., Buzmakova A.A., Soots, R.A. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(9), 7844-7854.
2. Antonova I.V., Poteryayev D.A., Ivanov A.I., Nebogatikova N.A., Shavelkina M. B. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26(6), 5489-5498.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-19-00191).

## Разработка и оптимизация защитного покрытия на основе $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ для консервации серебряных изделий культуры с использованием технологии атомно-слоевого осаждения

Исубгаджиев Ш.М.<sup>1,2</sup>, Амашаев Р.Р.<sup>1</sup>, Фараджев Ш.П.<sup>1</sup>, Абдулагатов И.М.<sup>1</sup>

1 - ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

2 - ООО «Технологии АСО покрытий»

e-mail: isubgadjiev2001@mail.ru

Изделия культуры из серебра и меди, в результате длительного хранения, под воздействием негативных факторов окружающей среды подвергаются процессам коррозии. В результате происходит изменение внешнего вида и первоначальной привлекательности изделий. Одним из эффективных решений данной проблемы является использование тонких пленок оксидов металлов на поверхности изделий, которые демонстрируют прекрасные барьерные и защитные свойства.

В данной работе в качестве защитных покрытий на поверхности серебряных образцов были использованы пленки из смеси оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ), полученные методом атомно-слоевого осаждения (АСО). Был оптимизирован процесс осаждения пленок методом АСО, в результате которого были получены практически бесцветные пленки, не меняющие внешний вид изделий.

Также полученные пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  разных толщин на поверхности образцов из серебра в сравнении с образцами серебра без покрытий были испытаны на устойчивость в агрессивной среде на основе раствора серы в толуоле (рисунок 1).



Рисунок 1. Результаты выдержки серебряных монет с защитным покрытием и без в агрессивной среде. (а) до погружения в раствор серы, (б) после выдержки в растворе серы.

Результаты исследований продемонстрировали высокую устойчивость пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  на поверхности серебряных изделий ( $\text{Ag } 99.99\%$ ) к раствору серы после выдержки в течение 6 часов. Первые признаки появления характерных точечных пятен на поверхности покрытых образцов серебра наблюдались лишь после 5 ч выдержки. После 6 часов выдержки наблюдалось существенное увеличение площади формируемого темного слоя сульфида серебра. Вместе с тем, образцы без покрытий потемнели в течение первых 30 сек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям, (проект 303623), а также, частично, в рамках Госзадания (FZNZ-2020-0002).

## Каталитические свойства осадков никель-молибден

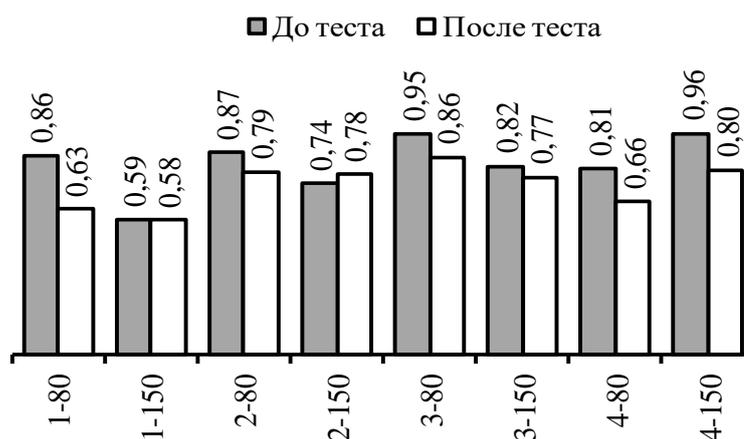
Калашникова А.С.<sup>1</sup>, Чернышев А.А.<sup>1,2</sup>, Даринцева А.Б.<sup>1</sup>

1 - УрФУ, Россия, 620002, Екатеринбург, Мира ул., 19

2 - ИВТЭ УрО РАН, Россия, 620066, Екатеринбург, Академическая ул., 20

e-mail: a.s.kalashnikova@urfu.ru

Поиск новых источников энергии основная задача исследований последних лет. Электролитический водород обладает рядом ценных свойств. Для снижения себестоимости производства необходимо получить электродные материалы, которые стабильны в работе и обладают каталитическими свойствами к реакциям, протекающим на электродах. В работе проводили исследования по получению покрытий, которые будут работать в электролизной ванне в качестве катода. Покрытия, состоящие из сплава Ni-Mo, получали из оксалатных электролитов следующих составов: 0,2 моль/л NiSO<sub>4</sub> и 0,3 моль/л NaMoO<sub>4</sub>, содержащих разное количество Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> – в 1 и 2 растворе 0,02 моль/л и 0,03 моль/л в 3 и 4 растворе, при разной величине pH: 7,5 в 1 и 3 растворе и pH 8,5 во 2 и 4 растворе. Двухкомпонентные покрытия осаждали на стальные пластины AISI304 площадью 1 см<sup>2</sup> при плотностях тока 80 и 150 мА/см<sup>2</sup> в двухэлектродной ячейке, анодом служили платины ОРТА. Время осаждения сплава рассчитывали, исходя из условия, что через ячейку протекает 300 Кл/см<sup>2</sup>. Далее полученные образцы подвергали исследованию в растворе 1 моль/л NaOH в трехэлектродной электрохимической ячейке: рабочим электродом был полученный образец с покрытием, в качестве электрода сравнения использовали хлорид серебряный электрод сравнения, вспомогательным электродом был графитовый стержень. Для установления стабильности и сохранности свойств на образцах снимали поляризационную кривую восстановления водорода в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с, затем проводили гальваностатический электролиз при постоянном токе 50 мА в течение 1 часа и снова получали поляризационную кривую восстановления водорода. Для сравнения свойств полученных образцов представляли поляризационные кривые в координаты уравнения Тафеля  $\eta(\lg i)$ . Сохранение постоянной  $a$  уравнения Тафеля свидетельствует о стабильности свойств образца. На рисунке 1 показаны значения постоянной  $a$  для всех условий электролиза.



**Рисунок 1.** Изменение постоянной  $a$  уравнения Тафеля: первая цифра – состав раствора, вторая – плотность тока.

По данным рисунка 1 видно, что параметр  $a$  остается постоянным для раствора 1, полученного при  $i=150$  мА/см<sup>2</sup>. Этот образец среди всех показывает лучшие результаты по сохранению каталитических свойств.

## Влияние состава электролита на электрохимические свойства никелевых покрытий

Калашникова А.С.<sup>1</sup>, Рыжикова Д.Д.<sup>1</sup>, Цыгвинцев Д.А.<sup>1</sup>, Чернышев А.А.<sup>1,2</sup>,  
Даринцева А.Б.<sup>1</sup>

*1 - УрФУ, Россия, 620002, Екатеринбург, Мира ул., 19*

*2 - ИВТЭ УрО РАН, Россия, 620066, Екатеринбург, Академическая ул., 20*

*e-mail: a.s.kalashnikova@urfu.ru*

Для электролитического получения водорода в качестве электродных материалов необходимо использовать металлы, которые обладают низким перенапряжением к реакциям, протекающим на электродах. К таким металлам относятся металлы платиновой группы, но их использование значительно удорожает технологию. Взамен таких металлов предлагается использовать металлы железной группы – никель и кобальт.

В работе проводится сравнение каталитических свойств покрытий никеля разного состава, полученных из электролитов следующих составов и условий получения: 1) Ni-Mo в растворе 0,1 моль/л NiSO<sub>4</sub>+0,01 моль/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+0,25 моль/л Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>+0,05 моль/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 5 минут при  $i_K=1,5$  А/см<sup>2</sup>; 2) Ni-Cu в растворе 0,5 моль/л NiSO<sub>4</sub>+0,01 моль/л CuSO<sub>4</sub>+1,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1M HCl 5 минут при  $i_K=1,5$  А/см<sup>2</sup>; 3) Ni-Co в растворе 0,06 моль/л NiCl<sub>2</sub>+0,04 моль/л CoCl<sub>2</sub>+0,5 моль/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 16 минут при  $i_K=0,05$  А/см<sup>2</sup>; 4) Ni-Mo из раствора 0,1 моль/л NiSO<sub>4</sub>+0,09 моль/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+ 0,12 моль/л NiCl<sub>2</sub>+0,11 моль/л Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 5 минут при  $i_K=0,5$  А/см<sup>2</sup>; 5) Ni-Mo из раствора 0,11 моль/л NiSO<sub>4</sub>+0,1 моль/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>+ 0,13 моль/л NiCl<sub>2</sub>+ 0,124 моль/л K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 5 минут при  $i_K=0,5$  А/см<sup>2</sup>. Покрытия осаждали на сталь марки AISI304 в двухэлектродной ячейке, анодами служили аноды ОРТА или ОКТА. В ходе исследований оценивали изменение параметра  $a$  – постоянной уравнения Тафеля, площадь электрохимически активной поверхности (ЕССА), параметр TOF – показатель внутренней активности катализатора, коэффициент шероховатости  $R_f$  и специфическую плотность тока катализатора  $J_s$ . Все исследования проводили в растворе 1 моль/л NaOH. Проводили сравнение указанных параметров на полученном образце и образце после тестирования постоянным током 50 мА в течение 1 часа. Анализ химического состава проводили с использованием SEM (сканирующей электронной микроскопии) Tescan Vega 4 (Tescan, Чехия) с системой EDX Oxford Xplore 30 (Oxford Instruments, Абингдон, Оксфордшир, Англия).

**Таблица 1.** Значения постоянных уравнения Тафеля на образцах никеля разного состава

Раствор	До теста		После теста		Состав, вес. %	
	$a$ , В	$b$ , В	$a$ , В	$b$ , В		
1	0,61	0,31	0,61	0,23	Ni – 56,91	Mo – 43,09
2	0,62	0,25	0,66	0,24	Ni – 24,58	Cu – 75,42
3	0,87	0,33	0,70	0,24	Ni – 62,48	Co – 37,52
4	0,88	0,46	0,74	0,37	Ni – 88,15	Mo – 11,85
5	0,74	0,39	0,76	0,40	Ni – 85,61	Mo – 14,39

На основе совокупности проведенных исследований для получения катодного материала для щелочного электролиза предлагается использовать раствор электролита №3 с содержанием 0,06 моль/л NiCl<sub>2</sub>, 0,04 моль/л CoCl<sub>2</sub> и 0,5 моль/л H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Осадок, полученный из этого раствора показал более стабильные показатели при исследованиях в щелочном растворе. Данную пену можно рекомендовать в качестве катода для электрохимического синтеза выделения водорода.

## Аналоги редких минералов Кольского полуострова как перспективный материал для модификации полимерных мембран

Калашникова Г.О.<sup>1</sup>, Пулялина А.Ю.<sup>1,2</sup>, Грязнова Д.В.<sup>1</sup>, Паниковровский Т.Л.<sup>1</sup>,  
Бузмареv Г.Д.<sup>1</sup>, Базай А.В.<sup>1,3</sup>, Селиванова Е.А.<sup>1,3</sup>

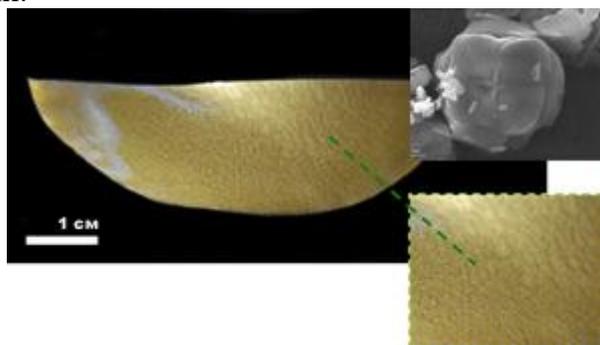
1 - Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН

2 - Институт химии СПбГУ

3 - ГИ ФИЦ КНЦ РАН

e-mail: g.kalashnikova@ksc.ru

Материалы с кристаллической структурой, близкой к цеолитам или слоистым двойным гидроксидам, представляют отдельный интерес для области материаловедения поскольку хорошо зарекомендовали себя в качестве молекулярных сит, сорбентов и катализаторов [1]. Актуальность выбранной темы исследования обусловлена постоянным развитием поиска и необходимостью создания новых конкурентоспособных материалов, особенно с учетом существующей современной проблемы импортозамещения. Приведенные в работе синтетические аналоги минералов (натисит, паранатисит, виноградит, линтисит, чкаловит) получены на основе продуктов переработки титансодержащего сырья Кольского полуострова по авторским методикам. Установлено, что фазу натисита лучше всего синтезировать на основе продукта переработки лопаритового концентрата ( $TiCl_4$ ), а аналог линтисита – на основе соли СТА из сфенового концентрата. На основе синтезированных в работе аналогов минералов натисита и линтисита экспериментально подтверждено улучшение первапорационных свойств композиционного материала для области мембранных технологий.



**Рисунок 1.** Фото мембраны на основе полимера P84 с 20% примесью натисита

Установлено, что добавка синтетического аналога натисита в качестве дополнительного составляющего к полимерным мембранам на основе P84 (сополиимида) приводит к значительному увеличению (в 3,2 раза) индекса первапорационного разделения приготовленных мембран по отношению к азеотропной смеси вода-изопропанол.

### Литература

1. Oleksiinko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M. *Chemical Engineering Journal.*, 2017, 317, 570-585.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-23-00374. Авторы благодарят сотрудников центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ РАН и ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» за предоставленную возможность использования приборной базы и консультации специалистов.*

## Халькогениды на основе железа с ван-дер-ваальсовыми связями: новые двумерные магнитные материалы

Каниболоцкий А.В.<sup>1</sup>, Чередниченко К.А.<sup>2</sup>, Богач А.В.<sup>3</sup>, Соболева Я.С.<sup>1,4</sup>,  
Соболев А.В.<sup>1,4</sup>, Пресняков И.А.<sup>1,4</sup>, Шевельков А.В.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>

1 - МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Губкинский университет, Москва, Россия

3 - Институт общей физики им. А. М. Прохоровича, Москва, Россия

4 - Университет МГУ-ППИ, Шэньчжэнь, Китай

e-mail: kanibolotskiya@list.ru

2D-материал – кристаллическое вещество, состоящее из одного слоя атомарной толщины. Если взять любой материал, обладающий магнитными свойствами, и сделать из него 2D-материал, то при комнатной температуре магнитные свойства вероятнее всего исчезнут из-за тепловых флуктуаций, которые легко разрушают магнитный порядок. Недавно получены первые магнитные 2D-материалы [1-3], но большинство из них неустойчивы на воздухе, что мешает практическому применению. Рассматриваемые соединения демонстрируют новые магнитоэлектрические и магнитооптические свойства, которые крайне важны для спинтроники.

Целью настоящей работы является изучение новых слоистых магнитных соединений  $\text{FeAl}_2\text{S}_4$ ,  $\text{FeAl}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{FeGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$ , разработка методики синтеза, исследование строения и свойств. Объёмные кристаллы целевых соединений можно использовать для получения 2D-материалов с помощью механического отслаивания, поскольку структурные слои, ограниченные атомами халькогена, связаны между собой только слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. В докладе будут представлены условия синтеза поликристаллических образцов, а также роста объёмных кристаллов с помощью химических транспортных реакций. Кристаллическое строение всех соединений изучено с помощью порошковой рентгеновской дифракции, а также мёссбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения для соединений алюминия. Для системы  $\text{FeGa}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_4$  определена область гомогенности. Были выполнены квантовохимические расчёты зонной структуры, транспортных и магнитных свойств. Измерения магнитных свойств объёмных образцов показывают низкотемпературное поведение типа спинового стекла с замороженными магнитными моментами, которое было бы интересно реализовать в новых двумерных устройствах спинтроники.

### Литература

1. Huang, B., Clark, G., Navarro-Moratalla, E. et al, 2017, Layer- dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit. Nature 546, 270–273
2. Gong, C., Li, L., Li, Z. et al, 2017, Nature, 546, 265–269
3. Tan, C., Lee, J., Jung, S.G. et al, 2018, Nat Commun 9, 1554

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10019.

# Иммобилизация наночастиц Au и Ag на поверхности синтетических валлериитов, как путь получения новых композитных наноматериалов

Карачаров А.А., Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Карпов Д.В., Воробьёв С.А.,  
Томашевич Е.В.

*ИХХТ СО РАН*

*e-mail: antonkaracharov@yandex.ru*

Слоистые 2D материалы, чьи свойства радикально отличаются от свойств трехмерных аналогов, имеют огромное значение для широкого ряда применений. Недавно, простым методом автоклавного синтеза, мы получили 2D материал, аналог природного минерала валлериита<sup>1</sup>. Особенности электронной структуры таких материалов делают их перспективными для применения в (электро)фотокатализе, изготовлении элементов солнечных батарей и др.

В работе получены нанокompозитные материалы путем иммобилизации наночастиц золота (НЧЗ) и серебра (НЧС) на поверхности синтетических валлериитов из промежуточных и конечных водных растворов цитратного восстановления  $\text{HAuCl}_4$  и  $\text{AgNO}_3$  и исследована их фотокаталитическая активность.

По данным РФЭС, ПЭМ, EDX, SAED золото, иммобилизованное из конечных цитратных гидрозолей на поверхности нанохлопьев валлериита представлено в форме отдельно расположенных сферических металлических НЧ с  $d \sim 11$  нм. При использовании промежуточных продуктов цитратного восстановления  $\text{HAuCl}_4$ , происходит формирование, помимо сферических, большого числа анизотропных НЧЗ и повышается на порядок доля закреплённого на поверхности золота, до 2-3 ат.%, по сравнению с иммобилизацией из конечных золей НЧЗ (0,2 ат.%).

В случае иммобилизации серебра из цитратных гидрозолей на поверхности валлериитов формируются наночастицы металлического серебра. Доля закреплённого серебра составляет в среднем 2% для всех образцов.

Изучение фотокаталитической активности исследуемых материалов в реакции восстановления индигокармина цитратом показало, что процесс лимитируется фотогенерацией электрон-дырочных пар, и их рекомбинацией. В случае нанокompозитов синергетический эффект не был обнаружен, вероятно, ввиду несоответствия энергии локализованного поверхностного плазмонного резонанса НЧЗ (2,34 эВ) и НЧС (2,95 эВ) и ширины запрещенной зоны валлериитов ( $E_g = 3,7-4,0$  эВ для прямого перехода).

## Литература

1. Mikhlin Yu. L. R.V. Borisov, S.A. Vorobyev, et al. *J. Mater. Chem. A*. 2022. **10**. #17. P. 9621-9634.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 22-13-00321.*

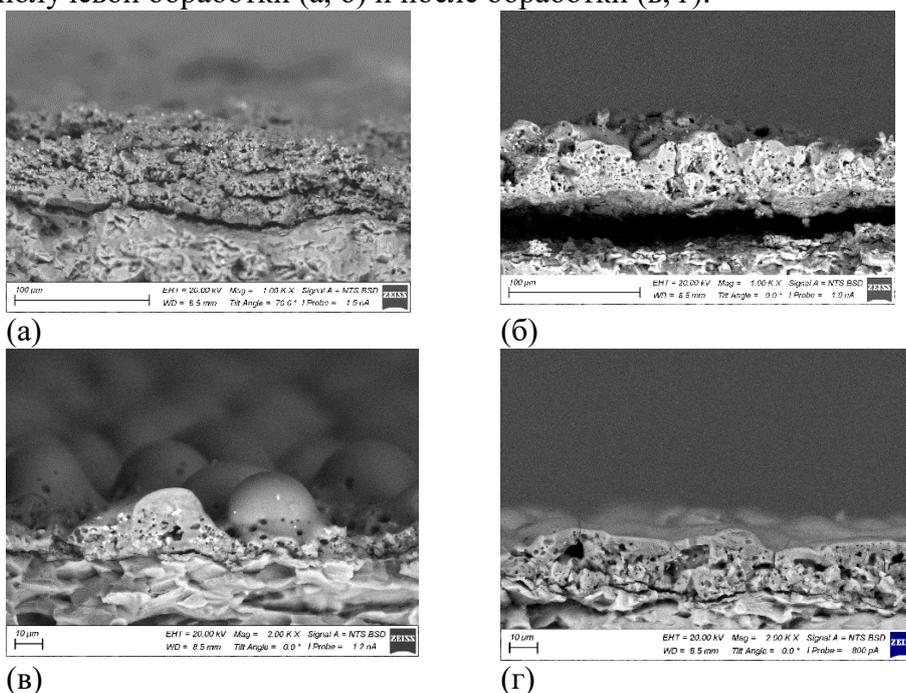
# Влияние электронно-лучевой обработки на структуру и свойства микродуговых композитных покрытий с частицами $ZrO_2$ и $TiO_2$

Кашин А.Д.<sup>1</sup>, Седельникова М.Б.<sup>1</sup>, Уваркин П.В.<sup>1</sup>, Угодчикова А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> - Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), Томск, Россия

<sup>2</sup> - Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (АО "ГНЦ РФ ТРИНИТИ"), Троицк, Россия  
e-mail: kash@ispms.ru

Биодеградируемые магниевые сплавы приобретают все большую популярность в качестве материалов для создания медицинских имплантатов. Однако, их слишком высокая скорость растворения в биологических жидкостях вынуждает исследователей искать пути модификации поверхности для замедления процесса растворения имплантата. Формирование микродуговых покрытий является наиболее перспективным и технологичным решением данной проблемы. Особенностью микродуговых покрытий является пористая структура, что не всегда положительно сказывается на механических свойствах покрытий. Воздействие электронным пучком позволяет улучшить коррозионные и механические свойства биопокрытий. На рисунке 1 представлены микродуговые покрытия на основе природного диатомита с частицами  $ZrO_2$  (а, в) и  $TiO_2$  (б, г), до электроннолучевой обработки (а, б) и после обработки (в, г).



**Рисунок 1.** СЭМ-изображения поперечных сечений покрытий с частицами  $ZrO_2$  (а, в) и  $TiO_2$  (б, г) до электроннолучевой обработки (а, б) и после обработки (в, г)

Обработка электронным пучком с плотностью энергии 2,5-7,5 Дж/см<sup>2</sup> способствовала повышению адгезионной прочности и коррозионной стойкости покрытия с  $ZrO_2$ . Покрытие приобрело специфическую «глобулярную» структуру. Ток коррозии снизился с  $7,5 \times 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> до  $1,1 \times 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup>, а поляризационное сопротивление увеличилось с  $0,9 \times 10^4$  Ом•см<sup>2</sup> до  $5,8 \times 10^6$  Ом•см<sup>2</sup>. Напротив, свойства покрытия с  $TiO_2$ , адгезионная прочность и коррозионная стойкость, ухудшились. После обработки покрытие характеризовалось более пористой структурой за счет улетучивания легкоплавких компонентов (силикатов натрия).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00141, <https://rscf.ru/project/23-29-00141/>.

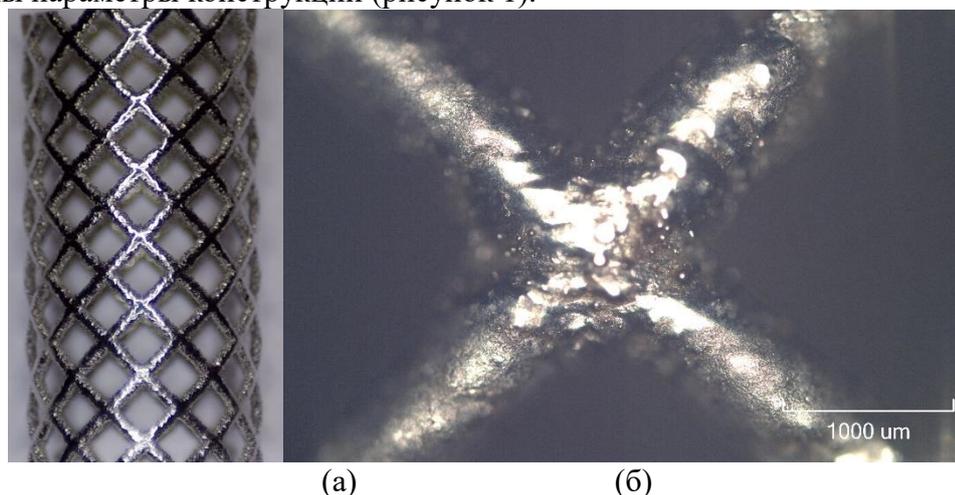


# Технологическое обеспечение качества сетчатых конструкций, полученных селективным лазерным плавлением металлических порошков

Килина П.Н.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия  
e-mail: kilinapn@mail.ru*

Разработаны параметрические модели сетчатых конструкций различной конфигурации для селективного лазерного плавления [1-3]. Использована двухуровневая технология обеспечения размерной точности и качества: первый уровень предполагает численное моделирование и обработку технологических режимов процесса сплавления дорожек единичной ширины, имитирующих геометрию перемычек конструкции, второй уровень – изготовление стентов с использованием полученных режимов. Определены основные физические, химические и технологические свойства исходных порошков Ti6Al4V, CoCr, TiNi. Смоделирован процесс сплавления дорожек единичной ширины, проведен анализ теплового распределения. Получены зависимости ширины и высоты единичных треков от мощности лазера, времени экспозиции, расстояния между точками. С учетом рациональных режимов селективным лазерным плавлением порошка получены стенты, определены параметры конструкции (рисунок 1).



**Рисунок 1.** Сетчатая конструкция (а), перемычки стента (б)

## Литература

1. Yang, L.; Chen, X.; Zhang, L.; Li, L.; Kang, S.; Wang, C.; Sun, W. Additive Manufacturing in Vascular Stent Fabrication. MATEC Web of Conferences 2019, 253, 03003.
2. Yang, Y.; van Keulen, F.; Ayas, C. A Computationally Efficient Thermal Model for Selective Laser Melting. Addit Manuf 2020, 31.
3. Wang, J.-H.; Ren, J.; Liu, W.; Wu, X.-Y.; Gao, M.-X.; Bai, P.-K. Effect of Selective Laser Melting Process Parameters 563 on Microstructure and Properties of Co-Cr Alloy. Materials 2018, 11, 1546.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 23-79-01284, <https://rscf.ru/project/23-79-01284/>.*



# Сверхпроводимость теллурида железа $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ , допированного дисульфидами титана и ниобия

Кислов Е.<sup>1</sup>, Есина А.П.<sup>1</sup>, Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

1 - Уральский федеральный университет, Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, 19

2 - ИФМ УрО РАН, Россия, 620108, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

e-mail: eu.kislov@gmail.com

Широко известно, что замещения по подрешеткам металла и халькогена соединений  $\text{FeCh}$  ( $Ch = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) со слоистой кристаллической структурой типа  $\text{PbO}$  могут существенно влиять на сверхпроводящие свойства таких материалов [1]. Большой интерес представляет исследование процессов одновременного замещения по металлической и халькогенной подрешеткам, что возможно, например, при использовании в качестве допирующей добавки дихалькогенидов переходных металлов, поскольку структурные и химические неоднородности, в том числе примесные фазы и ионы сверхстехиометрического железа, возникающие в результате такого допирования, могут оказывать положительное влияние на сверхпроводящие и транспортные свойства халькогенидов железа [2]. Такое поведение может быть связано с появлением локальных неоднородностей состава, структурных искажений и напряжений в кристаллической структуре образцов.

Поликристаллические образцы номинальных составов систем  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{TiS}_2)_y$  и  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}(\text{NbS}_2)_y$  ( $y = 0, 0.04, 0.08, 0.1, 0.2$ ) были приготовлены методом плавления при температуре 920 °С чуть выше температуры плавления чистого  $\text{FeTe}$ . Методом рентгеновской порошковой дифракции установлено, что допирование исходного соединения  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$  дисульфидами ниобия и титана уже при концентрации  $y = 0.04$  приводит к существенному фазовому расслоению. В частности, наблюдается выделение фаз на основе  $\text{FeTe}_2$  для обоих типов допанта, а также фазы  $\text{Fe}_x\text{TiS}_2$  в случае допирования дисульфидом титана и фаз на основе  $\text{FeS}$ ,  $\text{NbS}_2$  и  $\text{NbO}_2$  в случае добавления дисульфида ниобия. С увеличением концентрации допантов в обоих случаях наблюдается уменьшение параметров тетрагональной решетки основной фазы на основе  $\text{FeTe}$ , что связано с замещением теллура селеном с меньшим ионным радиусом.

Измерения электрического сопротивления образцов при помощи системы PPMS DynaCool system (Quantum Design, USA) показали, что все допированные образцы, в отличие от исходного  $\text{Fe}_{1.1}\text{Te}$ , имеют аномальное снижение сопротивления при температуре порядка 9 К, что связано с появлением сверхпроводимости. Обнаружено, что ширина сверхпроводящего перехода в этих системах зависит от приложенного тока. Такое поведение может быть вызвано включениями примесных фаз и гранулированным характером сверхпроводимости, что подразумевает эффект, при котором небольшие области сверхпроводящей фазы разделены областями несверхпроводящих фаз. Для ряда образцов наблюдается сосуществование сверхпроводящего состояния с антиферромагнитным упорядочением, характерным для чистой фазы  $\text{FeTe}$ .

## Литература

1. Y. Mizuguchi et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2009, 78, 074712.
2. I.I. Gimazov et al., *JETP Letters*, 2021, 113, 454–460.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00158).

## Современный синтез и физико-химическое исследование фосфатов магния для создания материалов для биомедицинских применений

Климашина Е.С.

ФГБОУ ВО Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: esklimashina@gmail.com

Близкие с химической точки зрения физиологические фосфаты представляют значительный фундаментальный интерес для разработки резорбируемых высокопористых материалов для инженерии костной ткани. Для реализации их инновационного потенциала нужно тщательно разрабатывать и/или подбирать методику синтеза новых порошковых аналогов физиологических фосфатов, всесторонне исследовать физико-химические свойства как порошкового, керамического, так и композиционного материала, механические свойства, биосовместимость *in vitro* и *in vivo* биоматериалов на их основе и макропористых каркасов. Заявляемый в рамках данного исследования новый вид высокопористых, разлагаемых биоматериалов на основе фосфатов, которые призваны не только восстанавливать поврежденную кость, но и оказывать глубокое терапевтическое воздействие на ремоделирование или терапию кости, получен с помощью 3D-печати впервые.

В материаловедческом аспекте задача связана с дизайном химического и фазового состава имплантатов. Требование резорбируемости предполагает перейти к более растворимым фосфатам и материалам на их основе. Требование прочности имплантата, с точки зрения механики, предполагает, что такой материал будет обладать повышенной механической прочностью при сжатии как за счет более совершенной микроструктуры, так и за счет более высокой теоретической прочности по сравнению с традиционной CaP-керамикой. Инженерный аспект связан с реализацией osteoconductive свойств, которые определяются наличием связанной системы макропор (размером не менее 100 мкм), осуществляемой стереолитографической 3D-печатью.

Решение этих задач лежат в русле перспективных направлений развития науки и техники в РФ – разработке новых материалов и цифровых технологий их производства, а также применения персонализированного подхода в медицине. Сформулированная задача может быть легко обобщена на любые композиционные материалы с фосфатами биологически значимых металлов.

*Исследовательская работа была выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00396, <https://rscf.ru/project/24-29-00396/>.*

## **Применение биосовместимого сплава-припоя на основе Ti-Zr для соединения керамики ZTA с титаном с целью создания металлокерамических эндопротезов повышенной надежности**

Клюшин И.И., Федотов И.В., Терехова С.М., Иванников А.А., Севрюков О.Н.  
*НИЯУ МИФИ, Россия, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31*  
*e-mail: i348hob2@yandex.ru*

В настоящее время для изготовления имплантатов широко используются титановые сплавы и керамики на основе оксидов алюминия и циркония [1,2]. Однако, для производства протезов повышенной надежности требуется создание биосовместимых неразъемных соединений [3]. Решение этой задачи может быть реализовано при помощи активной пайки керамики. Это весьма распространённый и удобный способ получения неразъемных соединений типа «керамика/керамика» и «керамика/металл». Однако стоит учитывать, что полученное паяное соединение должно отвечать критерию биосовместимости. Поэтому целью данной работы было исследование микроструктуры и оценка биосовместимости паяного соединения керамика ZTA ( $Al_2O_3-ZrO_2$ ) – титан.

Паяные соединения ZTA-Ti получали методом высокотемпературной вакуумной пайки ( $P \sim 10^{-5}$  торр) в печах с резистивным нагревом. Температура пайки составляла 900 °С. В качестве исходных материалов использовали спечённую керамику марки ZTA20(80%  $Al_2O_3$  и 20%  $ZrO_2$ ) с чистотой >99.9 % и титан марки ВТ1-0. Исследование микроструктуры проводили методом растровой электронной микроскопии с микрорентгеноспектральным анализом структурных составляющих. Коррозионные исследования паяных соединений проводили в растворе Рингера-Локка с использованием методики ASTM F 2129 на потенциостате IPC-Pro MF. Затем анализировали испытательный раствор на наличие ионов титана, циркония и кобальта методом масс-спектрометрии (Agilent 7700x).

Микроструктуры паяного соединения ZTA-Ti до и после коррозионных испытаний показали наличие питтинговой коррозии отдельных структурных составляющих паяного соединения. В испытательном растворе отмечено повышенное содержание ионов кобальта относительно исходного раствора, что свидетельствует о растворении кобальтосодержащих фаз. Установлено, что для плоского образца выход ионов кобальта оказался на порядок меньше – 0,22 мкг/л по сравнению с образцом керамики с насечками – 2,1 мкг/л. Выход ионов титана и циркония оказался менее 2 мкг/л. Полученные значения выходов ионов титана, циркония и кобальта в раствор значительно ниже допустимых значений предельно допустимых концентраций (ПДК), которые составляют 54 мкг/л, 11 мкг/л и 40 мкг/л, соответственно [4].

### **Литература**

1. M. Merola, S. Affatato, Materials for hip prostheses: A review of wear and loading considerations, Materials (Basel). 12 (2019).
2. C. Piconi, G. Maccauro, F. Muratori, E. Brach Del Prever, Alumina and zirconia ceramics in joint replacements., J. Appl. Biomater. Biomech. 1 (2016) 19–32.
3. V. Pakhaliuk, A. Poliakov, I. Fedotov, The ceramic modular head improvement in the design of a total hip replacement, Facta Univ. Ser. Mech. Eng. 19 (2021) 67–78.
4. Л.В. Морозова, Химические элементы в организме человека: справочные материалы, Поморский государственный университет им. Ломоносова, 2001 г.

*Исследование проводилось за счет гранта, полученного от Российского Научного Фонда № 24-29-00720, <https://rscf.ru/project/24-29-00720/>*

# Нитридизация биметаллических систем на основе подгрупп Ti и V и оценка термо-ЭДС синтезированных керамических образцов

Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рогова А.Н., Коломиец Т.Ю., Чернявский А.С., Солнцев К.А.

ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Москва  
e-mail: vankovskij@mail.ru

Синтез термоэлектрических преобразователей на основе бинарных нитридов подгрупп титана и ванадия окислительным конструированием<sup>1</sup> и исследование их термоэлектрических характеристик представляет значительный интерес и является перспективным направлением. Применение подхода окислительного конструирования позволяет получить керамические нитриды различной геометрии на всю глубину.

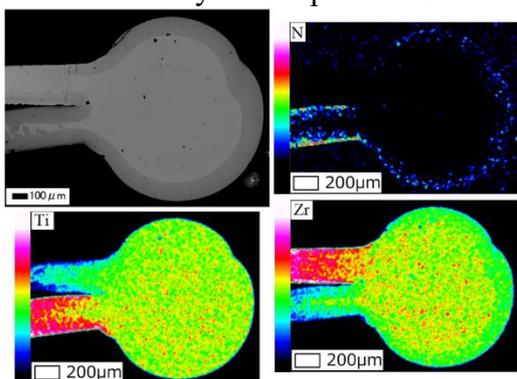


Рисунок 1. Карта распределения концентраций элементов по поверхности поперечного шлифа азотированного спая

Азотирование металлов подгруппы Ti и V протекает через образование трех и двухслойных градиентных структур с последующим образованием керамики стехиометрического состава. Процесс нитридации биметаллического твердого раствора в области спая определяется химическим сродством металлов к азоту. Нитридизацию спаянных одним концом лент металлов проводили резистивным нагревом в атмосфере азота быстрым нагревом до 1900 °С. Образцы выдерживали при заданной температуре в интервале от 10 до 300 минут.

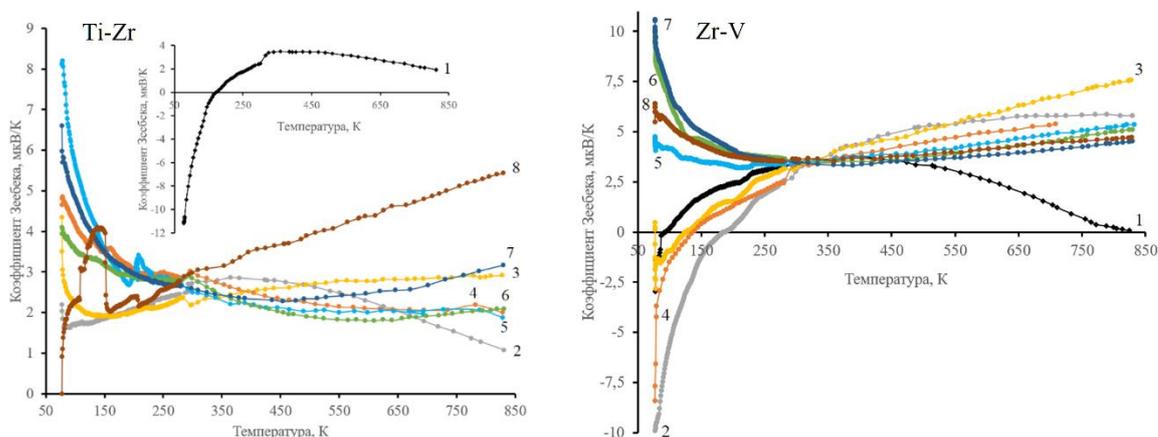


Рисунок 2. Температурные зависимости коэффициента Зеебека для металлических пар Ti-Zr и Zr-V до (1), и после нитридации в течение: 10 (2), 50 (3), 100 (4), 150 (5), 200 (6), 250 (7) и 300 (8) минут.

## Литература

1. Солнцев К. А., Шусторович Е. М., Буслаев Ю. А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады академии наук, 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-13-00324.

# Изучение кинетических свойств перовскита $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Попов М.П., Гонгола М.И., Чижик С.А.,  
Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*  
*e-mail: kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com*

На сегодняшний день перовскитоподобные оксиды со смешанной электрон-ионной проводимостью могут быть использованы во многих высокотемпературных производственных технологиях, таких как: каталитическое окисление и конверсия углеводородов, утилизация углекислого газа, получение высокочистого кислорода и т.д. [1, 2] Однако на данный момент существует множество нерешенных проблем, как прикладного, так и фундаментального характера, препятствующих широкому внедрению описанных материалов в производство. Одной из таких фундаментальных проблем является неполное понимание механизма реакций кислородного обмена и их корреляция с составом и структурой оксида, что влечет за собой почти полное отсутствие возможности управлять характеристиками таких материалов.

Для исследования кинетики кислородного обмена использовали метод релаксации парциального давления кислорода и метод измерения стационарной проницаемости [3, 4]. Для первого метода керамические образцы цилиндрической формы помещали в кварцевый реактор. Далее нагревали реактор до рабочей температуры и выдерживали несколько часов. Затем подавали в реактор газовую смесь гелия и кислорода с некоторым парциальным давлением до установления равновесия между содержанием кислорода в образце и в газовой фазе. После осуществляли резкое переключение газового потока на поток с иным парциальным давлением и снова выдерживали до установления нового равновесия. Сигнал с кислородного датчика при этом записывали через аналого-цифровой преобразователь. Эксперимент по измерению проницаемости мембраны проводили в кварцевом трубчатом реакторе в режиме противотока с использованием резистивного нагрева. Концентрацию кислорода, прошедшего через мембрану, отслеживали с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Контроль температуры осуществляли ИК-пирометром с обратной связью.

По результатам работы были получены данные зависимости кислородной проницаемости мембран  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от парциального давления кислорода, на основании чего была рассчитана эффективная энергия активации кислородного переноса ( $93 \pm 6$  кДж/моль). На основании макрокинетической модели рассчитана скорость поверхностной реакции кислородного обмена. Также были рассчитаны равновесная скорость поверхностного обмена, коэффициент объемной диффузии, энергии активации процессов равновесного поверхностного обмена и диффузии кислорода в объеме оксида  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . Установлено наличие линейной зависимости эффективной энергии активации Гиббса лимитирующей стадии кислородного обмена и стандартной энергии Гиббса реакции поглощения кислорода оксидом.

## Литература

1. Marques F. M. B. et al. *Solid State Ion.*, 2006, 177(19-25), 1697.
2. Mahato N. et al. *Prog. Mater. Sci.*, 2015, 72, 141
3. Chizhik S. A. et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 450, 137970.
4. Chizhik S. A. et al. *Chem. Eng. J.*, 2022, 445, 136724.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда, проект 22-73-10200.*





## Атомно-слоевое осаждение нанопокровтий $ZnO-TiO_2$ и $Al_2O_3-TiO_2$ на поверхности нитинола и исследование их антикоррозионных и биомедицинских свойств

Козлова Л.А.<sup>1</sup>, Назаров Д.В.<sup>1,2</sup>, Рогачева Е.В.<sup>3</sup>, Овчаренко Е.А.<sup>4</sup>,  
Юдинцева Н.М.<sup>4</sup>

1 - СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

2 - СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия

3 - Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера, Санкт-Петербург, Россия

4 - Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: lada.kozlova.20@mail.ru

Биомедицинский сплав с памятью формы - нитинол (NiTi) - широко используется для биомедицинских применений благодаря его уникальным механическим свойствам. Однако для обеспечения безопасного применения в медицинских имплантатах необходимо проводить модификацию поверхности NiTi путем нанесения покрытий, что увеличивает его устойчивость к биокоррозии и повышает биосовместимость. Одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий является метод атомно-слоевого осаждения (АСО), который позволяет получать однородные, равномерные, сплошные покрытия, а также с высокой точностью регулировать их толщину и состав.

В данной работе методом АСО на поверхности NiTi были получены тонкие пленки простых оксидов - ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и сложные оксидные покрытия - ZnO-TiO<sub>2</sub> (ZTO) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (ATO) толщиной около 40 нм. Для АСО сложных оксидных покрытий использовался подход суперциклов, который предполагает синтез последовательности из нескольких одиночных циклов АСО простых оксидных систем. Нанопокровтия осаждались при 200°C с использованием Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O.

Скорость биокоррозии полученных образцов оценивалась по данным потенциодинамических кривых, измеренных в физиологическом растворе Рингера. Было показано, что все исследуемые покрытия являются эффективными ингибиторами коррозии, при этом покрытия чистого TiO<sub>2</sub> показали наибольшее снижение скорости коррозии - в 63 раза, по сравнению с непокрытым NiTi, в то время как покрытия ZTO и ATO снижали скорость коррозии на величину от 1,5 до 20 раз в зависимости от состава.

Результаты исследований биосовместимости покрытий *in vitro*, проведенных с использованием мезенхимальных стволовых (FetMSC) и остеобластоподобных клеток остеосаркомы человека (MG-63), показали, что все образцы, за исключением образцов с высоким содержанием цинка (ZnO и ZTO-5/1), не являются цитотоксичными и способствуют адгезии и дифференцировке обоих типов клеток в остеогенном направлении. Согласно проведенным исследованиям антибактериальных свойств полученных покрытий, образец ZnO и образцы серии ZTO проявляют высокую антибактериальную активность в отношении антибиотикорезистентных штаммов бактерий *A. Baumannii* и *P. aeruginosa*.

*Исследование проводилось с использованием оборудования РЦ "Инновационные технологии композитных наноматериалов", МРЦ по направлению "Нанотехнологии", РЦ "Физические методы исследования поверхности" и РЦ "Рентгенодифракционные методы исследования" Научного Парка СПбГУ.*

## Сравнение коррозионного поведения меди М1 после различных термомеханических обработок

Кузнецов П.В.<sup>1,2</sup>, Козлова Т.В.<sup>1</sup>, Рубцов К.В.<sup>1</sup>, Мейснер С.Н.<sup>1</sup>,  
Бурлаченко А.Г.<sup>1</sup>, Мишин И.П.<sup>1</sup>

1 - Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

2 - Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

e-mail: kozlovatv@ispms.ru

В работе применен подход зернограничной инженерии к формированию структуры с большой долей специальных границ зерен в поликристаллической меди М1 и исследовано влияние полученных структур на коррозионное поведение материала.

В качестве исходного материала была выбрана медь марки М1 в полутвердом состоянии. Прутки поликристаллической меди с исходным диаметром 20 мм прокатывали в ручьевых вальцах квадратного сечения до поперечных размеров 100 мм<sup>2</sup>. Затем прутки подвергали рекристаллизационному отжигу при температуре 500°С в течение 20 минут (режим рекристаллизации). Полученные образцы подвергались прокатке до умеренных степеней деформации  $\varepsilon \approx 9,3\%$  и подвергали низкотемпературному отжигу при  $T = 225^\circ\text{C}$ , в течение 10 часов, а затем высокотемпературному отжигу при  $T = 300^\circ\text{C}$  в течение 6 часов (режим 1).

С помощью метода дифракции обратно рассеянных электронов показано, что в состоянии поставки структура меди крупнозернистая со слегка вытянутыми в направлении прокатки зернами  $\bar{d}_{\text{исх}} = 64 \pm 16$  мкм и с крупными двойниками различной ширины. Термомеханическая обработка (ТМО) в режиме рекристаллизации приводит к существенному измельчению зеренной структуры до  $\bar{d}_{\text{рекр}} = 20,3 \pm 7$  мкм, наблюдается высокая плотность границ специального типа  $\Sigma 3$  и  $\Sigma 9$  (доля специальных границ достигает 60%). В структуре рекристаллизованных образцов выявляются области, с высокой плотностью границ специального типа, окруженные большеугловыми границами, размерами  $D = (20-80)$  мкм, - двойниковые домены. После ТМО в режиме 1 наблюдается значительный рост зерен до  $\bar{d}_{\text{режим 1}} = 65 \pm 20$  мкм, при этом доля специальных границ незначительно увеличивается до 65%. Структура образцов после ТМО в режиме 1 характеризуется существенным ростом двойниковых доменов  $D > 100$  мкм.

Анализ микроструктуры образцов после коррозионных испытаний показал, что повреждения в структуре меди М1 во всех трех состояниях распределены неравномерно. Травление в образцах в состоянии поставки идет преимущественно по границам зерен общего типа, границы двойников в структуре образцов после коррозионных испытаний не выявляются. В рекристаллизованном образце области вдоль границ зерен также наиболее подвержены коррозии, однако протравленные области вдоль границ не замкнуты. В структуре выявляются области с замкнутыми путями распространения коррозии по границам, сопоставимые по размерам с двойниковыми доменами, наблюдаемым с помощью EBSD. Существенное отличие наблюдается в образце после ТМО в режиме 1 видно, что травление проходит не только по границам зерен общего типа, но и по специальным границам двойников. Размеры областей с замкнутыми путями распространения коррозии значительно меньше размеров двойниковых доменов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН FWRW-2021-0009.*

## Функциональные анодно-оксидные покрытия на пеноалюминии

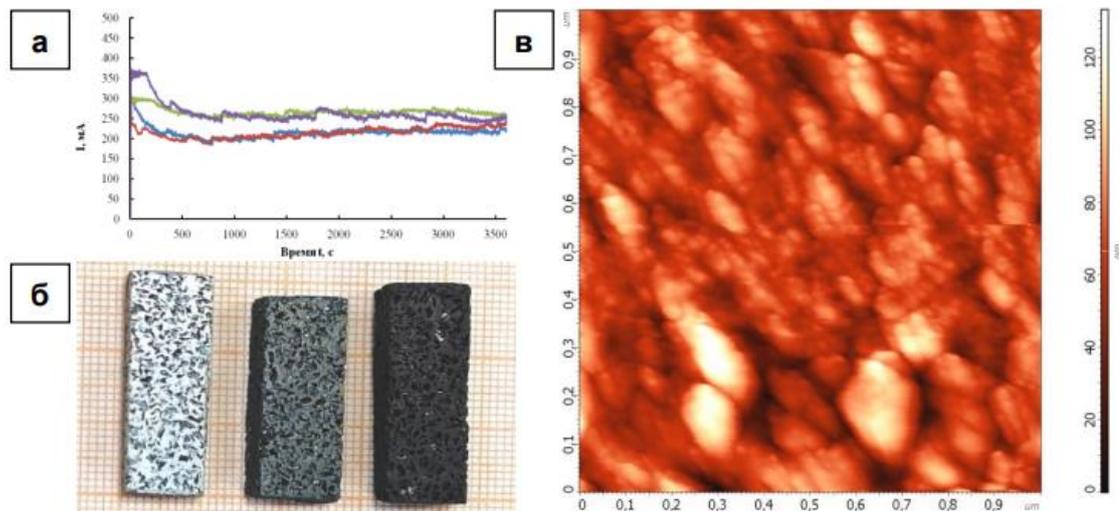
Кокатев А.Н., Малеревич М.И., Яковлева Н.М.

Петрозаводский государственный университет

e-mail: kokatev@petsu.ru

В работе обобщаются результаты изучения особенностей формирования и функциональных свойств нанокompозитных анодно-оксидных покрытий на пеноалюминии (ПА).

Анодирование образцов ПА проводилось в водных растворах 15%  $H_2SO_4$  и 3%  $C_2H_2O_4$  при  $U=(10-40)$  В или  $I=250$  мА,  $t=(40-120)$  мин. Осаждение наночастиц Ag и/или Cu проводили методом электрохимического окрашивания (ЭХО) [1].



**Рисунок 1.** Зависимости  $I(t)$ , полученные при анодировании ПА в 15%  $H_2SO_4$  при 10В – (а); фотография образцов на разных стадиях модификации – (б); АСМ-изображение поверхности ПА после анодирования и ЭХО модификации наночастицами Ag – (в)

Установлено, что ход зависимостей  $I(t)$  (рис.1а) и  $U(t)$  при анодировании ПА близок к тем, что наблюдаются при формировании нанопористых анодных оксидных пленок (АОП) [1]. Методом АСМ показано, что анодирование ПА позволяет сформировать АОП с открытыми неупорядоченными порами диаметром  $(10\pm 5)$  нм для 15%  $H_2SO_4$  и  $(12\pm 6)$  нм для 3%  $C_2H_2O_4$ . Последующее ЭХО анодированных образцов приводит к окрашиванию ПА в черный цвет (рис.1б). После модификации на поверхности АОП видны выходы пор  $d_p \approx 10$  нм. Диаметр наночастиц в межпоровом пространстве АОП составляет  $(20\pm 10)$  нм (рис.1в).

Изучение функциональных свойств полученных нанокompозитных анодно-оксидных покрытий на ПА показало, что они обладают высокой коррозионной стойкостью и антимикробной активностью, что делает их перспективными для применения в качестве защитно-декоративных покрытий, а также основы фильтрующих элементов для очистки воздуха и воды от патогенных бактерий и вирусов.

### Литература

1. Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Оськин К.И., Степанова К.В., Шульга А.М. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023, 89(7), 34.

## Высокоэнтропийные оксиды в каталитической реакции гидрирования углекислого газа

Кокина К.А., Конопацкий А.С., Барилюк Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.

*Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия*

*e-mail: kokina.ksenia18@gmail.com*

Современная промышленность нацелена на снижение выбросов углекислого газа в атмосферу за счет внедрения альтернативных источников энергии и эффективных энергетических систем. Используя каталитическое гидрирование углекислого газа, можно не только сократить его негативное воздействие на окружающую среду, но и получить доступ к широкому спектру полезных продуктов [1]. Таким образом, поиск недорогих и эффективных катализаторов переработки CO<sub>2</sub> является актуальной современной задачей. Материалы с высокой энтропией смешения, благодаря присущей им химической и термической стабильности, находят широкое применение в современных технологиях катализа. Широкий диапазон атомных конфигураций поверхности увеличивают число каталитически активных центров. Благодаря этому высокоэнтропийные оксиды (ВЭО) представляют большой интерес для термокатализа [2].

Настоящая работа посвящена исследованию каталитических характеристик (активность и селективность) образцов высокоэнтропийных оксидов системы (CrFeCoNiMn)O в реакции гидрирования CO<sub>2</sub>. Синтез ВЭО осуществляли золь-гель методом. В качестве прекурсоров использовались нитраты металлов Cr, Fe, Co, Ni и Mn. В результате были получены монодисперсные наночастицы со средним размером 50-60 нм и удельной поверхностью 30,8 м<sup>2</sup>/г.

Активацию ВЭО перед каталитической реакцией проводили при атмосферном давлении в потоке H<sub>2</sub> и различных температурах 400, 500 и 600 °С. Были выбраны следующие условия реакции гидрирования CO<sub>2</sub> – давление 20 МПа, температурный интервал 200-380 °С, соотношения потоков CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=1:2. В результате установлено, что ВЭО позволяют достичь 100 % конверсии CO<sub>2</sub>, причем более низкая температура полной конверсии наблюдается при температуре активации катализатора 500 °С. Основным продуктом гидрирования является CH<sub>4</sub>.

### Литература

1. *W. Li, H. Wang, X. Jiang et al.* A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts // RSC advances. – 2018. – V. 8. – №. 14. – P. 7651 – 7669.
2. *Shaikh J. S. et al.* High entropy materials frontier and theoretical insights for logistics CO<sub>2</sub> reduction and hydrogenation: Electrocatalysis, photocatalysis and thermo-catalysis // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – T. 969. – С. 172232.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-79-10286-П*

## Физико-механические свойства тяжёлых вольфрамовых сплавов, изготовленных методом свободного спекания порошков разных марок

Комков М.А., Сметанина К.Е., Ланцев Е.А., Малехонова Н.В.

Нижегородский государственный университет им. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
e-mail: komkovmaxim.02@list.ru

Тяжёлые вольфрамовые сплавы (ТВС) с содержанием вольфрама более 85–90 % масс. широко применяются в машиностроении и ядерной энергетике. Из ТВС изготавливают противовесы для авиационной промышленности, электрические контакты и т.д.

Цель работы – исследование влияния параметров исходного порошка на основе вольфрама на плотность и твёрдость образцов, спечённых методом свободного спекания.

В качестве исходных порошков выступали порошки разных марок: №1 (ВНЖ-90) и №2 (ВНЖ-90/4) — плазмохимические нанопорошки, синтезированные в ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН; №3 (ВНЖК-93) и №4 (ВНЖ-Рений) — промышленные мелкодисперсные порошки производства АО «Победит»; №5 (ВНЖ-95) — порошок, полученный в РФЯЦ ВНИИЭФ путём высокоэнергетической механоактивации промышленного мелкодисперсного порошка производства АО «КЗТС»).

Порошки аттестованы методом рентгенофазового анализа. Съёмка порошков проводилась на дифрактометре DX-2700ВН (Наоуан, Китай) в геометрии Брэгга–Брентано. Исследования проводились в  $\text{CuK}\alpha$  излучении в режиме работы рентгеновской трубки 30 кВ/40 мА. Дифрактограммы порошков были получены в диапазоне углов  $2\theta = 15\text{--}80^\circ$  с шагом  $0.04^\circ$  по углу  $2\theta$  и временем экспозиции 1 с. Качественный фазовый анализ проводился с использованием банка PDF-2 (ICDD). Фазовый состав порошков: №1 —  $\alpha\text{-W}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ,  $\text{W}_{0.75}\text{O}_{0.25}$ ,  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{Fe}_7\text{W}_6$ ; №2 —  $\alpha\text{-W}$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{Fe}_7\text{W}_6$ ,  $\text{W}_{0.75}\text{O}_{0.25}$ ,  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ; №3 —  $\alpha\text{-W}$ , Ni,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\beta\text{-Co}$ ; №4 —  $\alpha\text{-W}$ , NiO, Ni,  $\alpha\text{-Fe}$ ; №5 —  $\alpha\text{-W}$ ,  $\alpha\text{-Fe/Ni}$ .

Порошковые навески массой 7 г предварительно прессовались в металлической пресс-форме диаметром 12 мм на прессе «Сорокин 10 т» (при нагрузке 70 МПа) при комнатной температуре. Полученные прессовки спекались в печи «Термотехник-МЛ ЭСКВЭ-320 ГМ13». Уровень вакуума составлял  $10^{-4}$  мбар, температура спекания —  $1500^\circ\text{C}$ , длительность выдержки при температуре спекания — 1 ч. Полученные образцы разрезались таким образом, чтобы исследовать микроструктуру и механические свойства в различных сечениях. Поверхность образцов подвергалась механической шлифовке (наждачной бумагой) и полировке (алмазными пастами), а также электрополировке в растворе NaOH.

Измерение плотности образцов проводилось методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Sartorius CPA 225D. Плотности полученных образцов: №1 —  $18.13 \pm 0.20$  г/см<sup>3</sup> (99 % от теоретической плотности), №2 —  $17.93 \pm 0.19$  г/см<sup>3</sup> (98 %), №3 —  $18.04 \pm 0.20$  г/см<sup>3</sup> (97 %), №4 —  $17.66 \pm 0.19$  г/см<sup>3</sup> (97 %), №5 —  $18.44 \pm 0.19$  г/см<sup>3</sup> (98 %).

Измерение твёрдости образцов (рис. 1) проводилось методом Виккерса с использованием твердомера МЕТОЛАБ 502. Масса нагрузки составляла 1 кг.

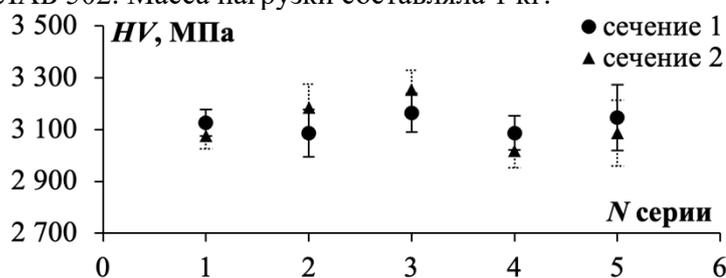


Рисунок 1. Твёрдость образцов ТВС в различных сечениях

Таким образом, несмотря на многофазность исходных порошков разных марок, методом свободного спекания были получены высокоплотные образцы ТВС, твёрдость которых в различных сечениях не различается в пределах погрешности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-79-10080).

## Синтез мезопористого металлосиликата с иерархической структурой и его адсорбционные приложения

Кузнецова Т.Ф.<sup>1</sup>, Копыш Е.А.<sup>1</sup>, Мельникова Н.П.<sup>2</sup>, Тхань Зыонг Нгуен<sup>3</sup>,  
Суан Минь Ву<sup>3</sup>, Иванец А.И.<sup>1</sup>

*1 - Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси», Минск, Беларусь*

*2 - Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

*3 - Институт тропических технологий Вьетнамской академии наук и технологии, Ханой, Вьетнам*

*e-mail: tatyana.fk@gmail.com*

Цеолитоподобные мезопористые висмутосиликаты могут использоваться в качестве селективных адсорбентов радиоактивного  $^{129}\text{I}$ , одного из самых проблемных радиоизотопов, поскольку сочетают в себе преимущества развитой удельной поверхности, упорядоченной топологии мезопор и многочисленных активных центров со связью  $\text{Bi-O}$ , способных реагировать с иодом с образованием продуктов  $\text{Bi}_x\text{O}_y\text{I}_z$ . В работе развита стратегия темплатного синтеза мезопористых висмутосиликатов, направленная на обеспечение точного контроля их критических мезоструктурных параметров, включая мезофазу, размер и объем пор, толщину стенок пор, морфологию, поверхностные свойства, удельную поверхность, распределение объема пор по размерам и распределение удельной поверхности по интенсивности взаимодействия адсорбтив-адсорбент. В качестве матрицы, индуцируемой висмутом(III), использован кремнезем с топологией мезопористого молекулярного сита SBA-15, благодаря которой хемосорбция иода с образованием химической связи  $\text{Bi-O-I}$  происходит в мезопорах, заполняемых образующимся соединением, что позволяет считать процесс физической сорбцией.

С помощью методов XRD, FT-IR, SEM, адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$ , исследованы субмикронные сферические мезопористые и супермикро-мезопористые частицы  $\text{SiO}_2$  с удельной поверхностью  $A_{\text{вст}} = 625-940 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $A_{\text{вжн}} = 170-290 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $A_{\text{micro}} = 100-200 \text{ м}^2/\text{г}$ . Доказано, что частицы состоят из плотноупакованных капилляров  $\text{SiO}_2$  и имеют две пористые подсистемы: монодисперсные цилиндрические мезопоры с контролируемым средним диаметром около 10 нм и супермикропоры, расположенные внутри стенок каналов  $\text{SiO}_2$ , диаметром  $\approx 2-3$  нм. Распределение объема мезопор по размерам бимодальное. Материал охарактеризован как эффективный адсорбент в газофазной сорбции иода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект № X23BA-001, и ВАНТ, проект № QTBY02.03/23-24.*

## Структура борогерманосиликатных стекол и характеристики полученных из них пористых материалов

Коробатова Н.М., Королева О.Н.

*Институт минералогии ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, Миасс, Россия*

*e-mail: n.korobatova@yandex.ru*

Исследование стекол многокомпонентных систем является актуальной задачей для решения ряда вопросов материаловедения, в том числе синтеза пористых стекол с заданными характеристиками. Борогерманосиликатные стекла интересны наличием в системе трех катионов стеклообразователей. Координационное число атомов германия может изменяться от четырех до шести, а атомов бора от трех до четырех, тогда как для атомов кремния характерно координационное число четыре [1, 2]. При этом значительное влияние на структуру оказывает катион модификатор [3].

Целью данной работы было определить влияние замещения катиона модификатора в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  на структуру многокомпонентных стекол, а также характеристики синтезированных на их основе пористых стекол. Методом закалки из расплава были синтезированы стекла систем  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$  с различным соотношением оксидов модификаторов. На их основе в результате фазового разделения и кислотного травления были получены пористые материалы.

Исходные стекла были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния. На основании интерпретации графиков были сделаны выводы о структурных единицах, образующих сетку стекла. Для пористых стекол были записаны изотермы адсорбции/десорбции азота, а также определены удельная поверхность, объем пор и распределение пор по размеру. Была определена взаимосвязь варьирования состава со структурой исходных стекол и изменениями характеристик пористых стекол.

### Литература

1. Chakraborty I.N., Condrate R.A.S., J Non Cryst Solids, 1984, 113.
2. Yiannopoulos Y., Varsamis C., Kamitsos E., Chem. Phys. Lett., 2002, 359, 246.
3. Koroleva O.N., Korobatova N.M., Shtenberg M.V., Ivanova T.N., Geochemistry Int., 2019, 57, 331.

*Авторы благодарят РНФ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005).*

## **Изучение биорезорбируемости композитов из гидроксиапатита, волластонита, хитозана и карбоксиметилцеллюлозы в модельных растворах**

**Короткова А.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.**

*Университет науки и технологии МИСИС, 119049, г. Москва, Ленинский пр-кт, 4, стр. 1  
e-mail: arina04nk@mail.ru*

Материалы на основе фосфатов кальция широко применяются для регенерации костных тканей [1]. Идеальный остеопластический материал должен обеспечить постепенное его замещение новообразующейся костной тканью, поэтому одним из направлений его получения является комбинирование фосфатов кальция, обладающих остеокондуктивными свойствами, с биологически активными добавками, придающими материалу остеоиндуктивные свойства, как, например, силикаты кальция [2]. Для обеспечения устойчивости материалов к внешним воздействиям в состав композита могут быть добавлены полимерные связующие компоненты.

В ходе выполнения данной работы композиционные монодисперсные сферические гранулы диаметром 4 мм, состоящие из смеси синтетических гидроксиапатита (ГА) и волластонита (ВТ) в различных массовых соотношениях (ГА/ВТ: 0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 100/0), хитозана и карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), были помещены в трис-буфер (рН=7.4) и в изотонический раствор (0.9% NaCl) для изучения биодеградации материалов. Эксперимент проводился в статических условиях с обновлением раствора реагентов при температуре 37 °С в течение 21 суток. Кинетику растворения наблюдали на 1, 2, 3, 5, 7, 14 и 21 сутки за счёт определения концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  и измерения рН растворов. По полученным данным были построены кинетические кривые зависимости концентраций ионов и рН от времени выдерживания образцов в растворах.

В результате было установлено, что гранулы, содержащие чистый гидроксиапатит, разрушаются практически сразу, в то время как образцы с волластонитом сохраняют свою форму на протяжении 3 недель. При рассмотрении скорости деградации образцов можно заметить общую закономерность: максимальная концентрация ионов кальция наблюдается на 7 сутки, а затем немного снижается. Концентрация фосфат-ионов была максимальной на 2 сутки проведения опыта, потом так же снижалась, что может быть связано со вторичным осаждением фосфатов кальция на поверхности гранул. Для силикат-ионов максимальный выход был отмечен на 5 сутки. При этом с увеличением содержания ГА в составе увеличивается концентрация фосфат-ионов, уменьшается концентрация ионов кальция и силикат-ионов. При сравнении процессов растворения композитных материалов в двух модельных растворах было отмечено, что в изотоническом растворе скорость больше.

Можно сделать вывод, что композитные материалы являются биоактивными из-за протекания реакции вторичного осаждения фосфатов кальция, а комбинирование компонентов с различающейся скоростью деградации способствует варьированию интенсивности резорбции материала.

### **Литература**

1. Измайлов Р.Р., Голованова О.А. *Химия. Вестн. Ом. ун-та*, 2015, Омск, 2, 61-65.
2. Павленко А.В. *Дентальная имплантология и хирургия*, 2015, 2, 16-24.

## Физико-химические и электротранспортные свойства $\text{SrFe}_{0.75-x}\text{Ga}_x\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$

Коряков А.Д., Леонидов И.А.  
УрО РАН Институт Химии Твердого Тела  
e-mail: koryakov.ihim@yandex.ru

Перовскиты  $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$  привлекают большое внимание как потенциальные анодные материалы с высокой электропроводностью, хорошей стабильностью и каталитической активностью в восстановительных условиях, толерантностью к серосодержащим соединениям и устойчивостью к коксованию. Благодаря этим свойствам такие анодные материалы могут работать в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), использующих в качестве топлива метан. Кроме того,  $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  (или  $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{6-\delta}$ ) демонстрирует хорошие характеристики, как анод, так и катод в симметричных ТОТЭ.

Настоящая работа направлена на исследование влияния концентрации галлия в  $\text{SrFe}_{0.75-x}\text{Ga}_x\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  на структуру, кислородную нестехиометрию, параметры процессов образования дефектов, термодинамические и транспортные свойства материалов. Оксиды  $\text{SrFe}_{0.75-x}\text{Ga}_x\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) синтезировали цитратным методом. Параметры кристаллической структуры определяли полнопрофильным анализом результатов рентгеновской дифракции. Уточнение методом Ритвельда показало, что все образцы имеют кубическую перовскитоподобную структуру (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Содержание кислорода в зависимости от температуры и парциального давления кислорода измеряли методом кулонометрического титрования. Электропроводность керамических образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе. Для описания равновесия дефектов использовали модель, учитывающую реакции окисления катионов  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ , диспропорционирования заряда на ионах железа и электронного обмена между ионами железа и молибдена. Учет взаимосвязей между концентрациями электронных носителей р-типа, локализованных на ионах железа ( $\text{Fe}^{4+}$ ) и п-типа, локализованных на ионах железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и молибдена ( $\text{Mo}^{5+}$ ), константами равновесия реакций дефектообразования и парциальным давлением кислорода ( $p\text{O}_2$ ) позволил описать  $p\text{O}_2 - T - \delta$  диаграммы и рассчитать концентрации носителей заряда. Измерения электропроводности и термоЭДС этих оксидов в зависимости от  $p\text{O}_2$  ( $10^{-20}$ –0.3 атм) при постоянных температурах (700–950°C) показали, что в области  $10^{-6} \leq p\text{O}_2/\text{атм} \leq 0.3$  доминирует дырочная проводимость. Анализ изотермических зависимостей электропроводности от  $p\text{O}_2$  в интервалах  $10^{-20}$ – $10^{-8}$  атм позволил выделить вклады кислород-ионной, электронной и дырочной проводимостей. На основе зависимостей парциальных проводимостей от температуры в координатах Аррениуса рассчитаны их энергии активации. При увеличении концентрации галлия кислород-ионная проводимость при 950°C уменьшается с 0.18 См/см при  $x = 0$  до 0.11 См/см при  $x = 0.15$ , что свидетельствует об уменьшении концентрации вакансий кислорода, доступных для ионного переноса. Увеличение электронной проводимости при низких  $p\text{O}_2$  происходит за счет увеличения концентрации ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ .

Исследование проведено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ тема №124020600004-7.



# Оксидные ап-конверсионные люминофоры для получения белого света

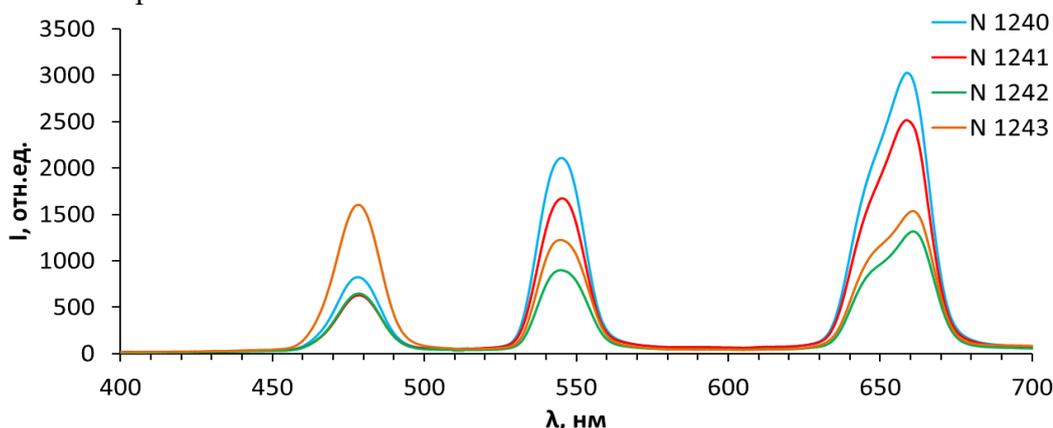
Крутько В.А., Комова М.Г.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

e-mail: vkrutko@rambler.ru

Объектами данного исследования являются оксидные ап-конверсионные люминофоры, которые являются основой для создания источников белого света с накачкой в ближней ИК области. В качестве матрицы для получения таких люминофоров использовали  $Gd_2GeMoO_8$  со структурой шеелита, который допировали ионами  $Yb^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$  в парах, поскольку допирование ионами  $Ho^{3+}$  приводит к получению желтых люминофоров, а ионами  $Tm^{3+}$  - может привести к получению синих люминофоров. Ионы  $Yb^{3+}$  выполняют роль сенсibilизатора люминесценции. Желтые люминофоры  $Gd_2GeMoO_8:Yb, Ho$  были получены ранее [1]. В данной работе была синтезирована серия синих люминофоров  $Gd_2GeMoO_8:Yb, Tm$  с различными соотношениями  $Yb:Tm$  в парах. Синтез порошков проводили твердофазным и золь-гель методами аналогично получению  $Gd_2GeMoO_8:Yb, Ho$  [1]. Оценивалось влияние различных условий синтеза на фазовый состав и спектральные свойства люминофоров.

Все синтезированные  $Gd_{2-x-y}Yb_xTm_yGeMoO_8$  изоструктурны  $Gd_2GeMoO_8$  и имеют структуру шеелита. При воздействии на них ИК лазером (974 нм) люминесцируют в видимой области спектра. Определены значения энергетической эффективности ( $\eta_{en}, \%$ ) синтезированных люминофоров. Наибольшее значение  $\eta_{en}$  отмечено у люминофора с  $Yb:Tm=7:2$ , которое составило 0.6%. Для получения белых люминофоров выбирали желтые и синие люминофоры с близкими значениями энергетической эффективности и из них готовили механические смеси. На Рис.1 показаны спектры ап-конверсионной люминесценции механических смесей, в составе которых варьировались количества желтого и синего люминофоров. В спектрах присутствуют полосы в синей, зеленой и красной областях. Наиболее близкими к координатам идеального белого света ( $x=0.33$ ;  $y=0.33$ ) были координаты образцов с близкими интенсивностями синей, зеленой и красной полос в его спектре.



**Рисунок 1.** Спектры ап-конверсионной люминесценции смесей, полученных из желтых  $Gd_{2-x-y}Yb_x, Ho_yGeMoO_8$  и синих  $Gd_{2-x-y}Yb_xTm_yGeMoO_8$  люминофоров.

## Литература

1. Krut'ko V.A., Komova M.G., Pominova D.V. *J. Solid State Chem.*, 2020, 292, 121704.

Работа выполнена при бюджетном финансировании с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН

# Боратомолибдаты $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{VMoO}_6$ . Синтез и свойства

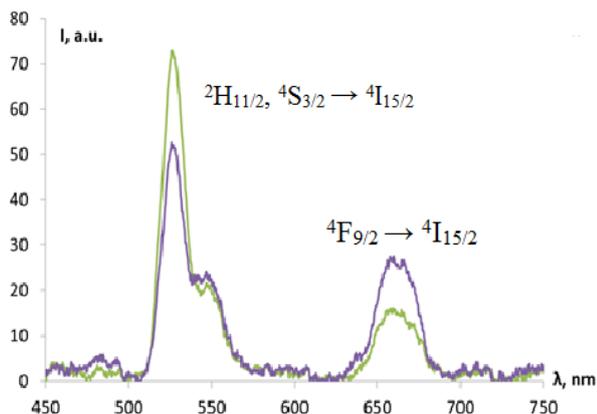
Крутько В.А., Комова М.Г.

ИОНХ РАН, Москва, Россия

e-mail: vkrutko@rambler.ru

Боратомолибдат лантана  $\text{LaVMoO}_6$  – химически- и термостойкое соединение было получено при изучении фазовых равновесий в субсолидусной области системы  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{MoO}_3$  [1]. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1$ ) [2], что предполагает наличие у него ряда функциональных свойств (люминесцентных, нелинейно-оптических, гиротропных и др.). В данной работе на основе  $\text{LaVMoO}_6$  были получены ап-конверсионные люминофоры  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{VMoO}_6$ , содопированные ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Er}^{3+}$ . Синтез выполняли твердофазным методом из  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{VO}_4$  и  $\text{MoO}_3$  (или  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) с поэтапным повышением температуры смесей от комнатной до  $950^\circ\text{C}$ , а также методом Печини с последующим отжигом интермедиатов. Методика Печини синтеза была аналогична синтезу боратовольфраматов  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{BWO}_6$  [3].

По РФА синтезированные  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{VMoO}_6$  изоструктурны недопированному  $\text{LaVMoO}_6$  (№37-1100, JCPDF), т.е. кристаллизуются в моноклинной сингонии. Следует отметить, что методом Печини однофазный продукт был получен только при добавлении избытка (10 ат. %)  $\text{H}_3\text{VO}_4$ . При возбуждении ИК лазером (974 нм) синтезированные боратомолибдаты люминесцируют в видимой области спектра. Зарегистрированы спектры ап-конверсионной люминесценции ионов  $\text{Er}^{3+}$  в  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{VMoO}_6$  (Рис.1) и определены значения их энергетической эффективности ( $\text{Ven}, \%$ ). Максимальная интенсивность люминесценции в зеленой и красной областях спектра отмечена у образцов с 2 ат.% Yb и 1 ат.% Er, их  $\text{Ven}=0.2\%$ .



**Рисунок 1.** Спектры ап-конверсионной люминесценции  $\text{La}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{VMoO}_6$  (где  $x=2.0$  и  $5.0$  ат. %;  $y=1$  ат. %), полученных методом Печини.

## Литература

1. Dzhurinskii B.F., Lysanova G.V. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1998, 43(12), 1931.
2. Palkina K., Saifuddinov V., Dzhurinskii B. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1979, 24, 1193.
3. Krut'ko V.A., Komova M.G., Pominova D.V. et all. *Russ. J. Inorg. Mater.*, 2023, 59(9), 982.

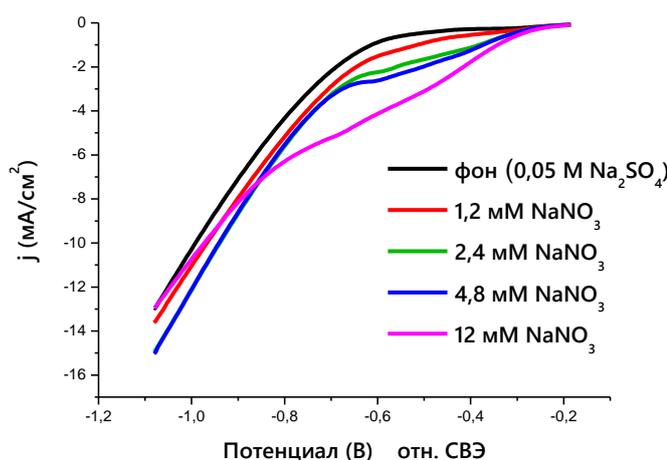
Работа выполнена при бюджетном финансировании с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

# Сплавы на основе кобальта и их применение в электрокаталитической реакции получения аммиака

Кузнецова И.И., Лебедева О.К., Кутьин Д.Ю., Нестеренко С.Н., Кустов Л.М.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет  
e-mail: kuznetsowair@yandex.ru

Прямая электрохимическая конверсия нитрата ( $\text{NO}_3^-$ ) является эффективной и экологически чистой технологией производства аммиака ( $\text{NH}_3$ ), но ее применение сопряжено с трудностями, связанными с использованием высокоселективных электрокатализаторов [1]. Для этой цели были приготовлены металлические сплавы («самоподдерживающиеся» катализаторы) на основе кобальта с различным содержанием меди (75:25, 50:50 и 25:75 атомн. %), которые были охарактеризованы при помощи сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа, а также используя рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы. Методом потенциодинамических кривых (**Рисунок 1**) был определен оптимальный интервал потенциалов для проведения электролиза, а именно для синтеза аммиака в нейтральной (по pH) среде. Были получены значения выхода по току (для сплава 75:25 составляло  $> 60\%$ ) и скорость выхода аммиака ( $> 2,5$  мкмоль  $\text{ч}^{-1} \text{см}^{-2}$ ) для наибольших концентраций нитрата. Согласно литературным данным [2] полученные результаты для самоподдерживающихся катализаторов несколько уступают для нанесенных на подложку катализаторов, что нуждается в более глубоком изучении и сопоставлении.



**Рисунок 1.** Потенциодинамические кривые, полученные в нейтральном растворе 0,05M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при скорости развертки потенциала 50 мВ/с в отсутствии и присутствии нитрат-ионов (концентрации: 1,2 – 12 mM) для электрокатализатора Co-Cu (75:25).

## Литература

1. John J., MacFarlane D.R., Simonov A.N. *Nat. Catal.*, 2023, 6, 1125.
2. Kuznetsova I., Lebedeva O., Kultin D., Mashkin M., Kalmykov K., Kustov L. *Int. J. Mol. Sci.*, 2024, 25, 7089.

Работа выполнена при финансовой поддержке Проекта-госзадания №. ААААА-А21-121011590083-9.

## Люминесцентные и магнитные алмазные композиты

Кузнецов С.В., Седов В.С., Мартьянов А.К., Тяжелов И.А., Пройдакова В.Ю.,  
Ермакова Ю.А., Александров А.А., Воронов В.В., Федоров П.П.

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук  
e-mail: kouznetzovsv@gmail.com*

Представлен обзор результатов по получению и исследованию нового типа композитных алмазных материалов на основе пленок алмаза с внедренными наночастицами оксидов и фторидов [1-5].

Композитные материалы были получены посредством заравнивания наночастиц при проведении процессов осаждения из газовой фазы при использовании водород-метановой плазмы. Определены температуры и химические реакции, протекающие при заравнивании наночастиц. Успешно зарощены нанопорошки SrF<sub>2</sub>:Eu, SrF<sub>2</sub>:Eu:Ba, β-NaGdF<sub>4</sub>:Eu, EuF<sub>3</sub>, SrF<sub>2</sub>:Pr, ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Eu, Fe и оксида железа. Для наночастиц с архитектурой ядро-оболочка β-NaGdF<sub>4</sub>:Eu@NaYF<sub>4</sub> выявлено влияние одной и двух оболочек на основе NaYF<sub>4</sub> на фото- и рентгенолюминесцентные характеристики наночастиц как в виде порошка, так и после их внедрения в алмаз. Фотолюминесцентное картирование поверхности пленок выявило однородное распределение внедряемых наночастиц в алмазную пленку с образованием композита.

Разработанные алмазные композиты демонстрируют магнитные свойства, а также эффективную фото- и рентгенолюминесценцию, которая перспективна для использования в качестве радиационно-стойких визуализаторов высокоярких источников рентгеновского излучения.

### Литература

1. Sedov V., Kuznetsov S., Martyanov A., Ralchenko V. *Functional Diamond*. 2022. V.2:1. P. 53.
2. Sedov V., Kuznetsov S. et al. *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V.3. P.1324.
3. Sedov V.S., Kuznetsov S.V. et al. *Diamond and Related Materials*. 2017. v.72. P.47.
4. Kuznetsov S.V., Sedov V.S., Martyanov A.K., Vakalov D.S., Tarala L.V., Tiazhelov I.A., Boldyrev K.N. *Inorganics*. 2022, 10, 240
5. Martyanov A., Tiazhelov I., Kuznetsov S., Ermakova J., Alexandrov A., Voronov V., Savin S., Tarala L., Mandal S., Williams O., Sedov V. *Carbon*. 2024. V.222. #118975

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/project/22-13-00401/>. Авторы благодарят Князева Ю.В. (ИФ СО РАН), Платунова М.С. (СКИФ, ИК СО РАН), Тарала В.А. (СКФУ) за обсуждение результатов.*

# Протонированные формы $K_4Nb_6O_{17}$ и их фотокаталитическая активность

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

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: kulaginaalina907@gmail.com

Структура слоистого оксида гексаниобата калия представляет из себя слои ниобий-кислородных октаэдров, между которыми располагаются катионы калия [1]. Характерной особенностью этой структуры является наличие двух типов межслоевого пространства с разной ориентацией ниобатных слоев. Из-за этого, оба пространства обладают разными химическими свойствами, например, одно межслоевое пространство подвергается интеркаляции (процесс внедрения каких-либо частиц в межслоевое пространство) молекул воды уже при контакте  $K_4Nb_6O_{17}$  с влажной атмосферой, в то время как другое межслоевое пространство при обычных условиях - нет [2].

Исследуемый в данной работе процесс замещения щелочных катионов в межслоевом пространстве на протоны, называется протонированием, а полученные в результате формы называются протонированными. Данная реакция приводит к образованию протонированных форм по одному межслоевому пространству ( $H_2K_2Nb_6O_{17}$ ), или по обоим сразу ( $H_4Nb_6O_{17}$ ), получение разных протонированных форм образцов интересно для получения нанослоев, расщепленных по одному или обоим пространствам, так как данные формы могут иметь различные физико-химические свойства. В литературе можно столкнуться с противоречивыми данными о получении протонированных форм  $K_4Nb_6O_{17}$ . 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 при комнатной температуре. Затем целевое вещество отфильтровывали, промывали водой и сушили при  $60^\circ\text{C}$  в эксикаторе. Для получения соединений с разными степенями замещения катионов калия использовались растворы с различной концентрацией кислоты: 9 М, 7.5 М, 6 М, 4.5 М, 3 М, 1.5 М, 0.75 М и 0.375 М.

В результате была получена зависимость степени протонирования от концентрации кислоты и времени и определены оптимальные условия для целенаправленного получения протонированных производных оксида  $K_4Nb_6O_{17}$  нужного состава, а также измерена фотокаталитическая активность для оптимальных для дальнейшего исследования образцов.

## Литература

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 финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10110. Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии».*

# Исследование протонпроводящих мембран на основе дигидрофосфата цезия и фторполимеров Ф-42, Ф-2М

Кунгурцев Ю.Е.<sup>1</sup>, Багрянцева И.Н.<sup>1,2</sup>, Пономарёва В.Г.<sup>1</sup>

1 - ИХТТМ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

2 - НГУ, Россия, 1630090, Новосибирск, ул. Пирогова 2

e-mail: k.e88@mail.ru

Среднетемпературные топливные элементы (ТЭ) на основе дигидрофосфата цезия являются перспективными химическими источниками энергии, работающими при температурах 150-250°C. CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> имеет высокие значения протонной проводимости  $\sigma \sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (240°C), что позволяет использовать его в качестве электролита для среднетемпературных ТЭ [1]. Твердый электролит имеет ограниченный диапазон суперионной фазы и растворим в воде. Недостатки CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, как электролита, можно частично устранить методом гетерогенного допирования. В качестве гетерогенной добавки к CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> можно использовать фторполимеры. Они стабильны при рабочих температурах среднетемпературных топливных элементов, химически инертны, гидрофобны и обладают хорошими механическими свойствами [2]. Используя сочетание высокопроводящего CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с хорошими механическими характеристиками фторполимеров, можно получать композиционные электролиты в виде тонких плёнок, что позволит уменьшить омические потери, а гибкость композитных полимерных мембран «кислая соль-полимер» снижает риск растрескивания [3].

В качестве полимерных добавок в данной работе использовались фторопласт-2М (Ф-2М) и фторопласт-42 (Ф-42). Композиционные электролиты на основе фторполимеров и CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> получены в виде таблеток и тонких пленок толщиной 30-100 мкм. Синтезированные мембраны охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии и СЭМ, проведены детальные исследования протонной проводимости и механических свойств таблеток и пленок (микротвердость по Виккерсу и предел прочности на разрыв, соответственно). Электролиты (1-х)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – хфторполимер характеризуются значениями протонной проводимости  $\sigma = 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Распределение частиц кислой соли в полимерной матрице равномерное; средний размер частиц дигидрофосфата цезия в (1-х)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – хфторполимер не превышает 600 нм. С ростом содержания полимерной добавки наблюдается снижение проводимости из-за перкаляционного эффекта типа «проводник-изолятор». Полосы поглощения Р-О связей фосфатных тетраэдров смещены в область больших волновых чисел. Показано, что для (1-х)CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> – хФ-2М происходит смещение фазового перехода в область низких температур на 20°C за счёт незначительного межфазного поверхностного взаимодействия и усиления Р-О связей. Это позволяет использовать протонные мембраны при более низких температурах без резкого снижения проводимости. Показана стабильность проводимости мембран при длительных изотермических выдержках. По данным РФА химического взаимодействия между солью и полимером не наблюдается. Данные ИК и РФА согласуются, что подтверждает стабильность кислой соли в полимерных матрицах на основе Ф-2М и Ф-42.

## Литература

1. Boysen and D. A. et al. High-temperature behavior of CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> under both ambient and high pressure conditions // Chemistry of materials. – 2003. – Т. 15. – №. 3. – С. 727-736.
2. Фторполимерные материалы // отв. ред. Бузник В.М. Томск: «Издательство НТЛ». 2017. 600 с.
3. Qing G. et al. CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/polyvinylidene fluoride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells // J. Electrochemical Society. – 2014. – Т. 161. – №. 4. – С. F451.

## Нанокomпозиционные электролиты на основе $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ и наноалмаза

Пономарева В.Г.<sup>1</sup>, Кунгурцев Ю.Е.<sup>1</sup>, Багрянцева И.Н.<sup>1,2</sup>

1 - ИХТТМ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

2 - НГУ, Россия, 1630090, Новосибирск, ул. Пирогова 2

e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

Создание эффективных твердотельных топливных элементов нового поколения с мембранами на основе дигидрофосфата цезия является одним из важных направлений водородной энергетики [1-3]. Проводятся исследования, направленные на стабилизацию суперионной фазы при более низких парциальных давлениях воды, рост механической прочности и увеличение низкотемпературной проводимости.

Данная работа посвящена новым нанокomпозиционным электролитам на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и наноалмаза, перспективным для использования в качестве протонных мембран среднетемпературного диапазона. Впервые проведены детальные исследования структурных, электротранспортных, термодинамических, морфологических и механических свойств нанокomпозиционных систем на основе  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  и наноалмазов  $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{NA}$  ( $290 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в широком диапазоне составов ( $x$  – мольная доля составляет 0-0.99). Показано, что химического взаимодействия между компонентами не наблюдается. В нанокomпозитах сохраняется структура  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  ( $P2_1/m$ ) при значительном диспергировании соли и ее равномерном распределении в композите. С ростом доли наноалмаза степень аморфизации соли существенно возрастает. Размер частиц  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  значительно уменьшается даже при введении малых количеств добавки, и при  $x=0.1$  и  $x=0.2$  (объемная доля НА,  $f_v=0.6$  и 1,4%) достигает  $\sim 250 \pm 20$  нм. Показано, что проводимость в низкотемпературной области возрастает более чем на 3.5 порядка с увеличением мольной доли наноалмаза, проходя через максимум при  $x=0.9$ . В то же время суперпротонная проводимость остается близкой к исходной соли вплоть до  $x=0.7$ . С помощью ИК – спектроскопии получена ценная информация по механизму образования нанокomпозитов, обусловленному частичным связыванием протонов соли с группами  $\text{OH}^-$  наноалмаза, в результате организуется более слабая система водородных связей соли. Изучение системы представляет значительный интерес для дальнейшего получения, как протонных мембран, так и композитных электродов среднетемпературных ТЭ. Оценка прочностных характеристик нанокomпозитов по методу Виккерса показала, что микротвердость композитов существенно превосходит исходный  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  даже при небольшом содержании добавки НА ( $x=0.3$ , 2.64 об.%). Исследуемые композиционные электролиты обладают высокой протонной проводимостью, химической стабильностью и механической прочностью, необходимой для среднетемпературных протонных мембран топливных элементов нового типа.

### Литература

1. Boysen D.A, Uda T., Chisholm C.R I., Haile S.M. Science 2004. V. 303. P. 68-70.
2. Lohmann F.P., Schulze P.S.C., Wagner M., Naumov O., Lotnyk A., Abel B. and Varga A. J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 15021.
3. Wagner M, Dreßler C., Lohmann-Richters F.P., Hanus K., Sebastiani D., Varga A. and Abel B. J. Mater. Chem. A. 2019. V.7. P. 27367.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ 23-23-00619.*

# Фотокатализаторы процессов получения водорода на основе нанослоёв слоистых перовскитоподобных титанатов

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

СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: serega.wot@mail.ru

Ионообменные слоистые перовскитоподобные оксиды представляют один из наиболее перспективных классов гетерогенных фотокатализаторов для процессов получения экологически чистого водородного топлива [1]. Практически значимые фотокаталитические свойства данных соединений обусловлены, с одной стороны, уникальной структурой перовскитного блока, обеспечивающей эффективное разделение фотогенерированных носителей заряда, а с другой – наличием химически активного межслоевого пространства, рассматриваемого как дополнительная реакционная зона в фотокаталитических реакциях наряду с внешней поверхностью [2].

Настоящая работа посвящена созданию и тестированию фотокатализаторов на основе перовскитных нанослоёв, полученных путём жидкофазного расщепления протонированных титанатов  $H_2Ln_2Ti_3O_{10}$  ( $Ln = La, Nd$ ) в среде водного гидроксида тетрабутиламмония ТВАОН. Полученные нанослои были систематически исследованы в реакциях фотокаталитической генерации водорода из водно-органических растворов как в исходном виде, так и после пересборки двумя методами – непосредственным фильтрованием и осаждением кислотой – с последующим диспергированием в реакционной среде. Расщепление титанатов на нанослои позволило увеличить их фотокаталитическую активность до 88 раз и, после модификации платиновым сокатализатором, достигнуть кажущейся квантовой эффективности генерации водорода до 14.2% и 3.15% в 1% (мол.) водном метаноле и в чистой воде, соответственно. При этом было установлено, что используемая форма нанослоёв существенно влияет на проявляемую ими фотокаталитическую активность, что связано с различиями в их физико-химических свойствах, определяемых выбранным методом пересборки. В частности, фильтрованные нанослои содержат прочно адсорбированные катионы  $TVA^+$ , демонстрируют увеличенные времена жизни электрон-дырочных пар и лучшую диспергируемость в водных средах, что обеспечивает большую активную поверхность в реакционных суспензиях и повышенную фотокаталитическую активность. Осаждённые кислотой нанослои, напротив, практически не содержат остаточного органического компонента, показывают меньшие времена жизни носителей заряда и обладают меньшей диспергируемостью, что, по всей видимости, обуславливает их меньшую активную поверхность в реакционных суспензиях и, соответственно, более низкую активность.

## Литература

1. Rodionov I.A., Zvereva I.A. *Russian Chemical Reviews*, 2016, 85(3), 248–279.
2. Tasleem S., Tahir M. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 132, 110073.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10110. Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

# Реакционная способность "твёрдое тело - газ" и сенсорные свойства широкозонных полупроводниковых оксидов в условиях фотоактивации

Кутуков П.С., Клунный В.А., Чижов А.С., Румянцева М.Н.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д.1  
с.3

e-mail: kutukovps@my.msu.ru

Одним из наиболее существенных недостатков газовых сенсоров на основе нанокристаллических широкозонных полупроводниковых оксидов является их высокое энергопотребление, обусловленное необходимостью нагрева чувствительного слоя до 300–500 °С (термическая активация). Перспективным способом снижения энергопотребления сенсоров является замена термической активации на фотонную активацию. Данная работа посвящена исследованию процессов, происходящих на поверхности нанокристаллических оксидов цинка, индия и олова в атмосфере, содержащей такие газы-аналиты, как NO<sub>2</sub>, ацетон, бензол и гексан (в сухом воздухе); в темновых условиях и при активации ультрафиолетовым излучением (365 нм). Используются методы *in-situ* (рис. 1) и *operando* масс-спектрометрии и *in-situ* ИК-спектроскопии диффузного рассеяния (DRIFTS). Образцы исследуемых оксидов были синтезированы, в случае ZnO, при помощи термического разложения соответствующего карбоната, а в случае In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub> – золь-гель методом из соответствующих хлоридов. Отжиг производился при 300 °С.

В случае детектирования диоксида азота было установлено, что для всех исследуемых материалов характерна ионсорбция NO<sub>2</sub> с образованием поверхностных нитритных и нитратных групп, при этом только ионсорбция с образованием нитритных групп приводит к формированию сенсорного сигнала. УФ-активация ZnO при детектировании NO<sub>2</sub> приводит к ускорению ионсорбции диоксида азота с образованием нитратов, а УФ-активация In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SnO<sub>2</sub>, напротив, приводит к замедлению этого процесса. В случае детектирования летучих органических веществ установлено, что формирование сенсорного сигнала сопровождается хемосорбцией и последующим окислением газ-аналитов, которое может происходить по различным механизмам. Например, при детектировании гексана, лимитирующей стадией процесса является десорбция продуктов окисления газа-аналита (гексанол, карбоксилаты), что проявляется в температурной зависимости сенсорного сигнала. УФ-активация, как правило, ускоряет процесс окисления.

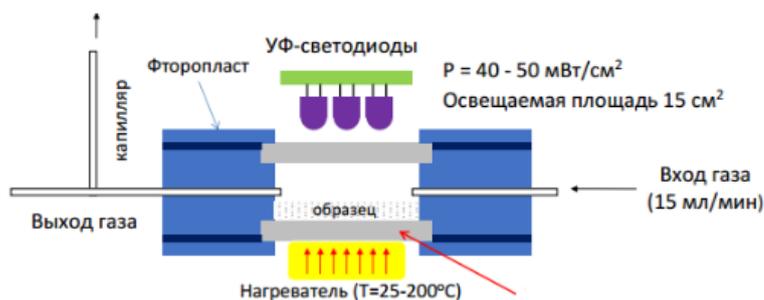


Рисунок 1. Конструкция ячейки для *in-situ* масс-спектрометрии.

## Литература

1. Chizhov A., Kutukov P., Gulin A., Astafiev A., Rummyantseva M. *Chemosensors*, 2022, 10(4), 147.
2. Chizhov A., Rummyantseva M., Gaskov A. *Nanomaterials*, 2021, 11, 892.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект 22-13-00111.

# Электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Лаврова М.К., Конон М.Ю.

Институт химии силикатов им И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: [may.lavrova@mail.ru](mailto:may.lavrova@mail.ru)

Содержание в составе стекол двух щелочных оксидов может привести к появлению полищелочного эффекта, проявляющегося в экстремальном изменении структурно-чувствительных свойств при эквимольном содержании оксидов щелочных металлов [1-3]. Формирование однофазной или двухкаркасной ликвационной структуры у натриево- или калиевоборосиликатных стекол влияет на их транспортные характеристики, например, на электропроводность, что также возможно отнести и к стеклам натриевокалиевоборосиликатной (НКБС) системы. В подавляющем большинстве существующих публикаций, посвященных влиянию суммарного содержания оксидов натрия и калия на электрические свойства, рассматривается содержание этих оксидов более 11 мол.%. В связи с чем представляет интерес изучить стекла НКБС системы с меньшим суммарным содержанием щелочных оксидов. Данная работа посвящена изучению электрической проводимости НКБС стекол в зависимости от суммарного количества  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{K}_2\text{O}$ .

Первая серия стекол  $x\text{Na}_2\text{O}-(6-x)\text{K}_2\text{O}-34\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$  с постоянным суммарным содержанием щелочных оксидов, равным 6 мол. %, и вторая серия стекол  $x\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-(40-2x)\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$  с эквимольным содержанием щелочных оксидов, от 2 до 5 мол.% каждого, были синтезированы варкой из шихты в платиновых тиглях в силитовой печи при температурах 1350–1550°C в течение 1–2 ч в зависимости от состава. Полученную стекломассу отливали на металлическую пластину, а затем отжигали в муфельной печи при температуре ~550°C 10-20 мин с последующим охлаждением вместе с муфелем в течение 5–6 ч до комнатной температуры. Далее, была проведена тепловая обработка стекла при температуре 550°C в течение 24 ч для инициации процесса фазового разделения. Ранее, в работах [1, 4] были проведены исследования структуры синтезированных стекол на основе данных дилатометрии и ПЭМ. Установлено, что образцы с разностью  $T_{н.д.}$  и  $T_g$  больше 70°C являются двухфазными, а образец с разностью, равной 65°C, – однофазным, что согласуется с данными ПЭМ.

Определение удельного объемного сопротивления ( $\rho$ ) при нагревании проведено по стандартной методике [3]. По экспериментальным данным рассчитаны удельная электропроводность ( $\sigma$ ) и энергия активации электропроводности ( $E_a$ ). В докладе будут рассмотрены зависимости полученных значений от концентрации щелочных оксидов в составе стекол.

## Литература

1. Столяр С.В., Конон М.Ю., Дроздова И.А., Анфимова И.Н. *Физ. и хим. стекла*, 2014, 40 (3), 391-395.
2. Пронкин А.А., Коган В.Е. *Физ. и хим. стекла*, 1988, 14 (3), 408-412.
3. Мазурин О.В. *Электрические свойства стекла*. Труды ЛТИ им. Ленсовета. 1962. Вып. 62. 162 с.
4. Конон М.Ю. *Дисс. ... канд. хим. наук*. Санкт-Петербург: Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, 2016. 139 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН на 2024 год (номер государственной регистрации №1023032900385-8-1.4.3, Тематика 3)

## Перенос катионов $Mg^{2+}$ и диффузионно-индуцированная спин-решеточная релаксация ЯМР $^{51}V$ в ортованадате $Mg_3V_2O_8$

Леонидова О.Н.<sup>1</sup>, Михалев К.Н.<sup>2</sup>, Тютюнник А.П.<sup>1</sup>, Прокопьев Д.А.<sup>2</sup>,  
Бабанова О.А.<sup>2</sup>, Константинова Е.И.<sup>1</sup>, Леонидов И.А.<sup>1</sup>

1 - ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: olga@ihim.uran.ru

Ортованадат магния  $Mg_3V_2O_8$  относится к перспективным катализаторам окислительного дегидрирования ряда углеводородов и проявляет фотокаталитическую активность по расщеплению воды на  $H_2$  и  $O_2$  под воздействием видимого света. Помимо этого прикладного интереса, он служит отличной модельной системой для изучения транспорта катионов магния в трехмерной матрице, содержащей цепочки изолированных тетраэдров  $VO_4$  и два типа октаэдров  $Mg(1)O_6$  и  $Mg(2)O_6$ , соединенных своими ребрами.

В данной работе исследовали природу и механизмы ионного переноса в  $Mg_3V_2O_8$ . Методом импедансной спектроскопии (Solatron 1260 Frequency Response Analyzer, интервал частот 0.1– $10^6$  Гц) изучена электропроводность  $Mg_3V_2O_8$  на воздухе при 773–1273 К. Увеличение энергии активации проводимости от 1.30 эВ до 1.48 эВ с ростом температуры связано с ростом вклада электронной проводимости. Ионные числа переноса в  $Mg_3V_2O_8$  измерены методом Тубандта. Пропускание постоянного тока через три таблетки  $Mg_3V_2O_8$  приводило к уменьшению массы анодной таблетки и увеличению массы катодной, что доказывает перенос катионов  $Mg^{2+}$  в этом ванадате. Полученное при 1273 К ионное число переноса составляет 0.44.

Спектры ЯМР  $^{51}V$  были получены на импульсном спектрометре ЯМР AVANCE III 500 (Bruker) с использованием высокотемпературной ячейки во внешнем магнитном поле  $H_0 = 11.7467$  Тл в диапазоне температур от 295 до 900 К. В интервале температур 295 – 525 К скорость спин-решеточной релаксации ядер  $^{51}V$  ( $R_1^{51V}$ ) слабо меняется, так как доминируют не диффузионные эффекты. Выше 525 К величина  $R_1^{51V}$  резко возрастает на более чем 3 порядка и проходит через максимум при температуре около 850 К. Подобное поведение можно объяснить динамическим процессом вблизи ядер-зондов  $^{51}V$ , который обусловлен трансляционной диффузией катионов  $Mg^{2+}$  в области высоких температур. Из анализа температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации определена энергия активации диффузионных перескоков катионов  $Mg^{2+}$ , равная 1.03 эВ. Эта величина является близкой к энергии активации электропроводности (1.30 эВ) при температурах 800–1073 К, что указывает доминирование катионной проводимости в  $Mg_3V_2O_8$ . На основе особенностей строения  $Mg_3V_2O_8$  рассмотрены различные механизмы миграции катионов  $Mg^{2+}$  в структуре этого ванадата. Показано, что основным является перенос катионов  $Mg^{2+}$  по цепочкам октаэдров  $Mg(2)O_6$ .

*Исследование проведено в рамках тем государственного задания Минобрнауки РФ №124020600004-7 и 1240206000024-5. Результаты ЯМР исследований получены в рамках темы «Функция» № 122021000035-6.*

## Металл-органические координационные полимеры на основе карбоксилатных колец $\{Zn_{12}\}$ : синтез, строение, свойства

Лысова А.А., Коваленко К.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.

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

*e-mail: lysova@niic.nsc.ru*

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) представляют собой новый, но быстроразвивающийся класс неорганических соединений, построенных на основе ионов или кластеров металлов, соединенных мостиковыми органическими лигандами в одно-, двух- или трехмерные пористые структуры, способные сохранять свою развитую внутреннюю поверхность после удаления гостевых молекул растворителя, занимающих поры каркасов после синтеза. Благодаря своей перманентной пористости МОКП рассматриваются как потенциальные адсорбенты, сенсоры на различные, в том числе вредные, вещества, гетерогенные катализаторы и носители и т.д.

В данной работе синтезировано две серии новых трехмерных перманентно пористых МОКП, построенных на основе карбоксилатных колец  $\{Zn_{12}\}$ , представляющих собой двенадцать катионов цинка, связанных в кольцо шестью депротонированными молекулами диолов. Варьируя природу используемого в синтезе диола, нам удалось получить по пять соединений в каждой серии. Соединения отличаются декорированием колец  $\{Zn_{12}\}$ : использование диолов с алкильными заместителями позволяет уменьшить внутренний диаметр колец  $\{Zn_{12}\}$  и увеличить их гидрофобность, в то время как применение глицерина увеличивает гидрофильность кольца  $\{Zn_{12}\}$ , что влияет на свойства получаемых соединений. Так, микропористые соединения серии НИС-10 с маленьким внутренним диаметром колец  $\{Zn_{12}\}$  (**НИС-10-Рe**) и глицерином (**НИС-10-GI**) продемонстрировали прекрасную адсорбционную селективность  $CO_2/N_2$ , обусловленную узкой апертурой каналов, обеспечивающей более близкие контакты с молекулами адсорбата, и дополнительными водородными взаимодействиями, соответственно [1]. Соединения серии НИС-10 по мере увеличения алкильного заместителя диола также демонстрировали необычное инвертирование адсорбционной селективности бензол/циклогексан (от 92:1 до 0.4:1 в жидкой и от 20:1 до 0.2:1 в паровой фазах), а соединение **НИС-10-GI** показало селективность к адсорбции  $Li^+$  из раствора и возможность люминесцентного детектирования  $Cs^+$  и мочевины в растворах [1]. Для данных соединений также наблюдалась необычная инвертированная адсорбционная селективность  $C_2H_6/C_2H_4$ , которая стала еще лучше при переходе к мезопористым соединениям серии НИС-20, базирующимся на тех же карбоксилатных кольцах  $\{Zn_{12}\}$  [2]. Соединения серии НИС-20 также продемонстрировали высокие факторы адсорбционной селективности  $C_3H_8/C_2H_6$ ,  $C_2H_6/CH_4$  и  $C_3H_8/CH_4$ , сравнимые с или превышающие известные литературные данные [3].

### Литература

1. A.A. Lysova, D.G. Samsonenko, P.V. Dorovatovskii, V.A. Lazarenko, V.N. Khrustalev, K.A. Kovalenko, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141(43), 17260.
2. Lysova A.A., Samsonenko D.G., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 2020, 59(46), 20561.
3. Lysova A.A., Kovalenko K.A., Nizovtsev A.S., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Chem. Eng. J.*, 2023, 53, 139642.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-13-00310.*

# Реологические свойства порошков для изготовления функциональных материалов

Мальцева В.Е., Волегов А.С., Андреев С.В.

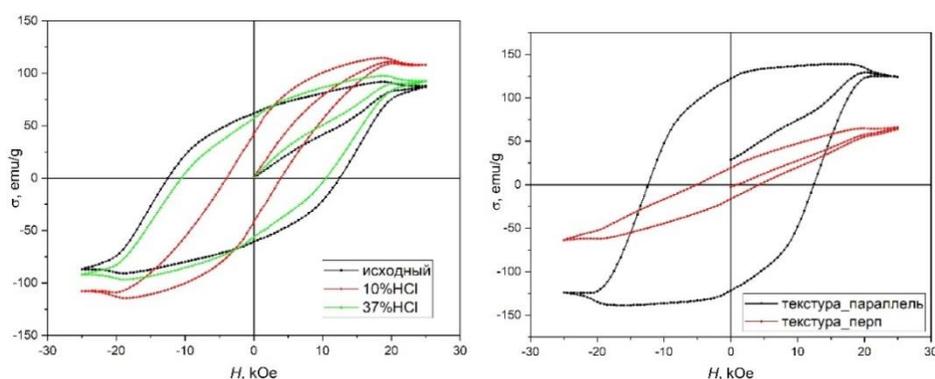
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: viktoria.maltseva@urfu.ru

Аддитивное производство – перспективный метод создания новых функциональных материалов, например, постоянных магнитов, а также конструкционных изделий сложных геометрических форм за один цикл производства. Для изготовления функциональных и конструкционных деталей наилучшего качества, в процессе 3D- печати необходимо использовать порошки с хорошими реологическими свойствами, а именно, обладающими идеальной сыпучестью. Такие свойства достигаются за счет правильной формы отдельно взятых порошинок – в форме шара. Существует несколько способов получения порошков идеальной формы, самый распространенный из них – метод атомизации (например, газовой). Но данный метод дорогостоящий и не подходящий для изготовления порошков мелкими партиями, поскольку для проведения атомизации необходимо предоставлять не менее 10 кг исходного сырья, что не рентабельно для проведения лабораторных исследований.

Цель работы заключается в опробовании метода получения сферической формы материала путем химического травления исходного порошка. Для реализации подхода использовалась соляная кислота двух концентраций: 10% HCl и 37% HCl, а также исходный порошок марки MQA (Magnequench Int.). Магнитные гистерезисные свойства были исследованы посредством вибромагнетометра КВАНС-1 при комнатной температуре.

Порошок марки MQA был выбран вследствие своей сложной формы исходного порошка, а также для исследования степени текстуруемости в магнитном поле порошка после химической обработки. Соляная кислота выбрана в двух концентрациях для проверки обрабатываемости исходного сырья. Важным после обработки было максимально сохранить магнитные свойства порошка MQA: остаточную намагниченность, коэрцитивную силу и текстуруемость.



**Рисунок 1.** Предельные петли гистерезиса исходного порошка и после химического травления (а) и проверка текстуруемости порошка после обработки соляной кислотой (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке программы *Приоритет – 2030*.

## Упрочнение биорезорбируемых сплавов на основе Zn с помощью ротационнойковки

Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р.,  
Андреев В.А., Добаткин С.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, Россия,  
199334, Москва, Ленинский пр., 49  
e-mail: nataliasmartynenko@gmail.com

В настоящее время цинковые сплавы рассматриваются как перспективные материалы для производства биорезорбируемых имплантатов, благодаря их высокой биосовместимости и умеренной скорости деградации [1]. Однако основной проблемой данных сплавов являются их низкие прочностные свойства. Поэтому цель данной работы – исследовать влияние пластической деформации методом ротационнойковки (РК) при 200 °С на микроструктуру, механические свойства и коррозионную стойкость чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Mn (масс.%). В чистом Zn после РК формируется частично рекристаллизованная структура с размером зерна ~20 мкм. В сплавах Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Mn после РК формируется структура с вытянутыми вдоль направления деформации зернами  $\alpha$ -Zn шириной 8 – 10 мкм, которые окружены глобулярными частицами фаз  $Mg_2Zn_{11}$  и  $MgZn_2$ , размером 3 – 5 мкм. Формирование частично рекристаллизованной микроструктуры позволило повысить прочность ( $\sigma_B$ ) чистого Zn с  $44 \pm 7$  МПа до  $96 \pm 1$  МПа одновременно с пластичностью ( $\delta$ ) с  $6,2 \pm 1,3\%$  до  $20,2 \pm 2,8\%$ . В случае сплава Zn-1%Mg после РК также наблюдался рост предела прочности (с  $156 \pm 3$  МПа до  $248 \pm 9$  МПа) и относительного удлинения (с  $0,2 \pm 0,04\%$  до  $10,3 \pm 2,0\%$ ). Добавка 0,1% Mn к сплаву Zn-1%Mg снижает его прочность в отожженном состоянии до  $100 \pm 7$  МПа, но повышает пластичность до  $1,6 \pm 0,4\%$ . При этом дальнейшая РК сплава обеспечивает рост предела прочности до  $295 \pm 4$  МПа, что на 15-20% выше значения прочности деформированного сплава Zn-1%Mg, но одновременно снижает пластичность, почти в два раза, до  $4,5 \pm 0,8\%$ . При этом РК не приводит к изменению потенциала коррозии исследуемых материалов, но ускоряет коррозию чистого Zn и замедляет коррозию сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1% Mn.

То есть, добавка к чистому цинку 1%Mg и последующая РК позволяют существенно повысить его прочность и пластичность без ухудшения коррозионной стойкости. Последующее повышение прочности сплава Zn-1%Mg при РК можно добиться добавкой 0,1% Mn, которая при этом негативно скажется на пластичности сплава.

Таблица 1. Механические характеристики сплавов на основе Zn

Материал	Состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Zn	Литое	$41 \pm 8$	$44 \pm 7$	$6,2 \pm 1,3$
	РК	$60 \pm 8$	$96 \pm 1$	$20,2 \pm 2,8$
Zn-1%Mg	Отожженное	$153 \pm 7$	$156 \pm 3$	$0,2 \pm 0,04$
	РК	$223 \pm 23$	$248 \pm 9$	$10,3 \pm 2,0$
Zn-1%Mg- 0,1%Mn	Отожженное	$95 \pm 3$	$100 \pm 7$	$1,6 \pm 0,4$
	РК	$274 \pm 8$	$295 \pm 4$	$4,5 \pm 0,8$

### Литература

1. Chen K., Gu X., Zheng Y. *Smart Materials in Manufacturing*, 2024, 2, 100042.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 22-13-00024).

## Повышение прочности латуни Л68 после холодной ротационной ковки

Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р.,  
Страумал П.Б., Андреев В.А., Добаткин С.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия,  
199334, Москва, Ленинский пр., 49  
e-mail: nataliasmartynenko@gmail.com*

Медные сплавы на основе системы Cu-Zn широко используются для изготовления труб, клапанов и фитингов в системах транспортировки воды и водных растворов из-за их хорошей электро- и теплопроводности, коррозионной стойкости и формуемости [1]. Однако для расширения возможности применения данных сплавов требуется повышение их прочностных характеристик без потери их коррозионной стойкости. Целью данной работы является исследование влияние ротационной ковки (РК), метода, позволяющего получать трубные заготовки, на микроструктуру, механические свойства и коррозионную стойкость латуни Л68 (Cu-32 масс.% Zn). Для проведения РК прутки диаметром 19 мм и длиной 200 мм закаляли в воде после нагрева при 800 °С в течение 2 ч. РК проводили при комнатной температуре на ротационно-ковочной машине РКМ 2129.02 с частотой 1920 мин<sup>-1</sup> и ходом бойка 3 мм. Конечный диаметр прутка после РК составлял 6 мм, что соответствует логарифмической степени деформации ( $\epsilon$ ), равной 2,31. При этом от прутка также исследовался промежуточный образец-свидетель диаметром 10 мм, соответствующий степени деформации  $\epsilon = 1,28$ .

Исследования микроструктуры показали, что в исходном состоянии структура сплава состоит из равноосных зерен  $\alpha$ -фазы размером около 100 мкм. РК при  $\epsilon = 1,28$  приводит к существенному измельчению микроструктуры и формированию вытянутых вдоль направления ковки зерен шириной в несколько микрон. При этом основным механизмом измельчения микроструктуры при РК при  $\epsilon = 2,31$  является двойникование. После РК со степенью деформации, равной 2,31, в структуре сплава присутствует большое количество двойников шириной 150 – 200 нм. Измельчение микроструктуры после РК позволило повысить прочность латуни Л68 при одновременном снижении ее пластичности. В недеформированном закаленном состоянии условный предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) сплава составлял  $72 \pm 4$  МПа, предел прочности ( $\sigma_B$ ) –  $222 \pm 13$  МПа, а относительное удлинение ( $\delta$ ) –  $39,9 \pm 3,8\%$ . После РК при  $\epsilon = 1,28$   $\sigma_{0,2}$  и  $\sigma_B$  выросли до  $631 \pm 9$  и  $652 \pm 2$  МПа соответственно при уменьшении  $\delta$  до  $7,7 \pm 1,4\%$ . Увеличение степени деформации до 2,31 привело к дальнейшему повышению прочности сплава ( $\sigma_{0,2} = 754 \pm 5$  МПа;  $\sigma_B = 775 \pm 6$  МПа) без потери пластичности ( $\delta = 6,3 \pm 0,4\%$ ). При этом исследование коррозионной стойкости методом потенциодинамической поляризации в 3,5% растворе NaCl не выявило существенного снижения коррозионной стойкости.

**Таблица 1.** Механические характеристики латуни Л68 до и после РК

Состояние	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %
Закалка	$72 \pm 4$	$222 \pm 13$	$39,9 \pm 3,8$
РК, $\epsilon = 1,28$	$631 \pm 9$	$652 \pm 2$	$7,7 \pm 1,4$
РК, $\epsilon = 2,31$	$754 \pm 5$	$775 \pm 6$	$6,3 \pm 0,4$

### Литература

1. Atsumi H., Imai H., Li S., Kondoh K., Kousaka Y., Kojima A. Mater. Chem. Phys., 2012. 135 (2–3), 554-562.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием № 075-00320-24-00.*

## Би-интеркалатное соединение $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$ : структурные особенности и магнитные свойства

Меренцова К.А., Шкварин С.А., Дьячков Е.Г.  
Институт Физики Металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН  
e-mail: merencovak@imp.uran.ru

Слоистые дихалькогениды переходных металлов представляют собой материалы формулы  $\text{MX}_2$ , где М - переходный металл (Mo, W, Ti, V, Nb и др.), а X - халькоген (S, Se, Te)[1]. Эти материалы имеют трехслойную структуру, где атомы металла находятся между слоями атомов халькогена. В таких материалах наблюдаются уникальные свойства, такие как прямая запрещенная зона и сильное спин-орбитальное взаимодействие, что делает их перспективными для многих областей, включая электронику и оптоэлектронику. Их применение может быть широким, включая создание постоянных магнитов, топологическую сверхпроводимость и другие интересные эффекты.

Впервые синтезирована и исследована би-интеркалатная система  $\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$ . В данной работе исследовано два изоконцентрационных разреза этой системы:  $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{TiSe}_2$  ( $x=0.1, y=0.1, 0.25, 0.33, 0.5$ ) и  $\text{Fe}_y\text{Ni}_x\text{TiSe}_2$  ( $y=0.1, x=0.1, 0.25, 0.33$ ).

Выявлено, что влияние содержания Fe в соединениях  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{TiSe}_2$  и  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  не значительно отличается по намагниченности. Однако в  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.33}\text{TiSe}_2$  наблюдается резкое увеличение намагниченности  $M(T)$ , вероятно, из-за более высокой концентрации Fe (что приводит к упорядочению атомов Fe[2], усиливающих магнитные взаимодействия) и возможного образования дополнительной фазы  $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ [3]. В  $\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.5}\text{TiSe}_2$  намагниченность значительно уменьшается из-за возможной магнитной фрустрации или конкуренции между магнитными взаимодействиями при высокой концентрации железа.

Уменьшение намагниченности в  $\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{TiSe}_2$  при увеличении содержания Ni объясняется замещением Fe атомами Ni в кристаллической решетке, что ослабляет магнитные взаимодействия, а также меньшим вкладом атомов Ni ( $3d^8 4s^2$ ) в магнитный момент по сравнению с Fe ( $3d^6 4s^2$ ) из-за меньшего числа неспаренных электронов. Это уменьшает средний магнитный момент на атом в твердом растворе.

### Литература

1. W. Li, Y. Huang, Y. Liu, M.C. Tekell, D. (Emma) Fan. Nano Today, 2019, 29, 100799.
2. Y. Arnaud, M. Chevreton, A. Ahouandjinou, et al. J. Solid State Chem., 1976, 18, 9–15.
3. Членова А. А. Электронный научный архив УрФУ, 2020.

*Работа выполнена при финансовой поддержке счет гранта Российского научного фонда, проект № 24-23-20029. Автор благодарит центр ЦКП ИФМ УрО РАН за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.*

## Фазовые превращения в тонких пленках оксида железа

Меренцова К.А.<sup>1</sup>, Дубинин С.С.<sup>1</sup>, Корх Ю.В.<sup>1</sup>, Кузнецова Т.В.<sup>1,2</sup>,  
Незнахин Д.С.<sup>2</sup>, Носов А.П.<sup>1,2</sup>

1 - Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН

2 - ФГАОУ ВО УрФУ им. Б.Н. Ельцина

e-mail: merencovak@imp.uran.ru

В системе железа и кислорода в зависимости от степени окисления железа могут образовываться различные химические соединения, такие как антиферромагнитный гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ферримагнитный магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гамма-оксид  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (маггемит) химически аналогичный гематиту [1], обладающий структурными и магнитными свойствами, схожими со свойствами магнетита [2,3].

Методом магнетронного напыления была синтезированы серии тонкоплёночных (100, 130 нм) образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на подложке  $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ . После подвергнута термообработке в диапазоне 400-1200°C (673-1473К). После этого проводились различные структурные исследования, методами неразрушающего контроля: Рентгеноструктурный анализ (рисунок 1), Рамановская спектроскопия, Магнитно-силовая микроскопия, Магнитные исследования на SQUID.

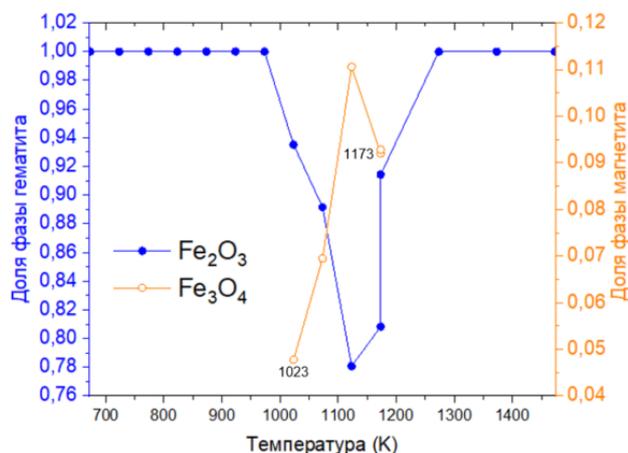


Рисунок 1. Зависимость фазового состава плёнок  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  от температуры равновесной термообработки

По результатам полученных данных можно утверждать, что в рамках одного объёма при изменении внешних условий (в диапазоне температур 700-900 °C (1023-1173К)) возможна эффективная равновесная трансформация фазового состава гематит – магнетит, путем термической обработки.

### Литература

1. Cornell R.M., Schwertmann U. The Iron Oxides, 2003. 1–7.
2. Chamritski I., Burns G. J. Phys. Chem. B., 2005. 109(11), 4965–4968.
3. Glotch T.D., Rossman G.R. Icarus., 2009. 204(2), 663–671.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема «Функция» № 122021000035-6, тема "Спин" № 122021000036-3).

# Исследование электрических свойств сложных оксидов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ и проверка их применимости в качестве проводящей фазы в толсто пленочных резисторах

Минеев А.М.<sup>1</sup>, Смаль Е.А.<sup>1,2</sup>, Улыбин Д.А.<sup>1,3</sup>, Шешковас А.Ж.<sup>1,2</sup>,  
Лебедева М.В.<sup>1,2</sup>

1 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

3 - Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: mineev.a.m@yandex.ru

Толсто пленочные резисторы являются важнейшим и широко распространенным компонентом современной электроники. Резистивный слой в таких резисторах представляет собой композитную пленку, состоящую из диэлектрической матрицы (стекло или полимер) и проводящей фазы, распределенной в матрице и создающей проводящие цепочки. В качестве проводящей фазы на данный момент в основном используются соединения рутения ( $\text{RuO}_2$  и сложные оксиды на его основе) благодаря их высокой проводимости (сопротивление  $\text{RuO}_2$  и  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$  при 25 °С составляет 40 и 270 мкОм·см соответственно [1]) и стабильности электрических характеристик при длительной эксплуатации [2]. Однако наличие рутения в составе толсто пленочных резисторов повышает их стоимость и мотивирует исследователей к поиску альтернативных проводящих фаз.

В последние годы внимание исследователей привлекли сложные оксиды на основе  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ , обладающие низким сопротивлением (680 мкОм·см для  $\text{LaCo}_{0.4}\text{Ni}_{0.57}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_3$  [3], что сопоставимо по порядку величины с  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ ) и высокой термической стабильностью, а также позволяющие тонко регулировать электрические свойства посредством допирования. Однако в практическом плане (в составе резистивных покрытий) данные материалы изучены недостаточно.

В работе представлены данные исследования сложных оксидов состава  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x = 0 - 0.6$ ). Образцы были синтезированы методом Печини. Для полученных оксидов были определены электрические характеристики (сопротивление и температурный коэффициент сопротивления) в диапазоне температур 25–125 °С, исследовано взаимодействие материалов со стеклянной матрицей, обсуждается их применимость в качестве проводящей фазы толсто пленочных резисторов.

## Литература

1. Hrovat M., Belavic D., Hole J., Cilensek J., Drazic G. *31st International Spring Seminar on Electronics Technology*, 2008, Budapest, 216
2. Jiao K. L., Jia, Q. X., Anderson W. A., *Thin Solid Films*, 1993, 227(1), 59-65.
3. Lu Y., Li Y., Peng R., Shi L., Li F., Chen D., Wen Q., Yang C., Yang Q., *Ceramics International*, 2022, 48 (19), 27899-27904

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FSUS-2022-0022.

## Органо-неорганические гибриды на основе $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ : синтез и фотокаталитические свойства в УФ и видимом диапазоне

Минич Я.А., Курносенко С.А., Силуков О.И., Зверева И.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: iana.minich@mail.ru

Слоистые перовскитоподобные оксилы являются перспективным классом соединений, проявляющих широкий спектр физико-химических и функциональных свойств, в частности фотокаталитических. Особый интерес представляет способность данных соединений вступать в топахимические реакции с участием межслоевого пространства. К таким реакциям обычно относят реакции ионного обмена межслоевых катионов, интеркаляцию молекул воды и органических соединений в межслоевое пространство, реакции графтинга (ковалентного связывания) органических молекул с неорганической частью внутри межслоевого пространства, а также возможность расщепления объемных слоистых объектов на нанослои.[1] Использование данных подходов позволяет получать новые гибридные органо-неорганические и композитные материалы, обладающие улучшенными фотокаталитическими свойствами. Например, ранее был получен ряд спиртовых и аминных гибридов и нанослоев слоистых титанатов и ниобатов, проявляющих повышенную фотокаталитическую активность в условиях УФ облучения.[2] В данной работе представлены результаты исследования возможности получения новых органо-неорганических гибридов на основе слоистого титаната  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с рядом непредельных и ароматических соединений, а также влияние введения органических модификаторов на фотофизические и фотокаталитические свойства. Органо-неорганические гибриды получали путем последовательных топахимических реакций в условиях микроволнового нагрева, а именно внедрением метиламина и н-бутиламина в межслоевое пространство  $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  с их последующим замещением на молекулы модификатора. В некоторых случаях также проведены попытки графтинга алифатических спиртов (метанола и н-бутанола) с их последующим спиртовым обменом на молекулы модификатора. Было обнаружено, что внедрение ароматических модификаторов приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны и смещению светопоглощения в видимую область. Исследование фотокаталитических свойств полученных гибридов проводили в реакции получения водорода из водно-метанольной смеси. Было показано, что введение органических модификаторов приводит к увеличению скорости выделения водорода под УФ излучением по сравнению с исходным титанатом (до 280 раз). Модификация ароматическими соединениями делает возможным эффективное функционирование данных гибридов с использованием излучения, близкого по спектральному составу к солнечному свету, а также под чисто видимым светом, в отличие от исходного неорганического соединения, а также ранее полученных органо-неорганических гибридов с алифатическими аминами и спиртами.

### Литература

1. Schaak R.E., Mallouk T.E., *Chemistry of Materials*, 2002, 14(4), 1455-1471
2. Kurnosenko S.A. *et al.*, *Catalysts*, 2021, 11(11), 1279

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-10110. Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*



## Адсорбенты на основе системы $Al_2O_3 - Zr[Yb, Sm]O_2$

Михаленко И.И.<sup>1</sup>, Вахрушев Н.Е.<sup>1,2</sup>, Ильичева А.А.<sup>2</sup>, Подзорова Л.И.<sup>2</sup>

1 - РУДН, Россия, 117198, Москва, Миклухо-Маклая ул., 6

2 - ИМЕТ РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр., 49

e-mail: mikhalenko\_ii@pfur.ru

Применение в качестве адсорбентов алюмоциркониевых (AZ) нанопорошков, являющихся прекурсорами при изготовлении AZ керамики технического и медицинского назначения, расширяет сферы использования данных мультиоксидных материалов.

Степень закристаллизованности порошков зависит от температуры прокаливания и вводимых добавок – редкоземельного стабилизатора  $t-ZrO_2$  (M) и упрочняющего керамику щелочноземельного элемента. В данной работе адсорбенты AZM были без и с 1%SrO.

Цель работы – синтезировать гидролизным золь-гель методом системы  $xAl_2O_3 - (100-x)[ZrM]O_2$ , где  $x = 50$  и  $35$  мол.%,  $M = Yb, Sm$  с содержанием 3% от  $ZrO_2$  и определить после прокаливания при  $950\text{ }^\circ\text{C}$  2 ч текстуру порошков (РЭМ, метод БЭТ), фазовый состав (РФА) и извлечение из воды при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  анионных красителей (Кр) и дихромат-ионов (ДХ).

В образцах  $ZrO_2$  присутствует в кристаллической форме,  $Al_2O_3$  в виде метастабильной  $\gamma$ -фазы и в аморфном состоянии. Агломераты порошков состоят из сферических частиц, диаметр которых согласуется со средним размером  $D_{БЭТ} = 23-35$  нм.

Методом спектрофотометрии были получены степени извлечения веществ-поллютантов и величины удельной адсорбции. Изотермы адсорбции систем Кр/50A[ZM] имели максимум, участок до максимума соответствовал уравнению изотермы Ленгмюра. Изотермы адсорбции ДХ на образце 35AZYbSr также подчинялись модели Ленгмюра. Характеристики адсорбции были получены для разной длительности выдерживания адсорбционных систем. Увеличение времени контакта порошка с раствором адсорбтива позволяет установить возможную перестройку адсорбционного слоя и адсорбционную деформацию поверхности адсорбента. Последняя наблюдалась у 35AZYbSr ( $S_{уд} = 29\text{ м}^2/\text{г}$ ), о чем свидетельствовал рост емкости монослоя  $\Gamma_{\text{max}}$  в 1,5 раза, сопровождающийся повышением константы адсорбции  $K_L$  в 2 раза, что указывает на изменение природы центров адсорбции.

**Таблица 1.** Свойства адсорбентов 50A[ZM]O<sub>2</sub>: степень извлечения метилоранжа (МО-числитель) и индигокармина (ИС-знаменатель), адсорбция дихромат-ионов (ДХ).

Образцы ( $S_{уд}$ , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ )	AZYb (52)	AZSm (35)	AZYbSr (49)	AZSmSr (43)
Степень извлечения Кр, %	78 / 97	64 / 93	64 / 91	42 / 93
Адсорбция $\Gamma_s$ мкмоль ДХ $\cdot \text{м}^{-2}$	0,39	0,58	0,75	0,84
Константы Генри $K_{\Gamma}$ ДХ, $\text{л} \cdot \text{м}^{-2}$	0,0030	0,0060	0,0065	0,0031

Извлечение ИС выше извлечения МО, состав адсорбента в ряду порошков 50A[ZM] влияет на  $\beta_{ИС}$  мало (табл.1). Степень извлечения, а также удельная адсорбция МО уменьшается в присутствии Sr (табл.1), что согласуется с ранее полученными данными. Другая ситуация для ДХ-ионов: удельная адсорбция  $\Gamma_s$  из раствора с высокой концентрацией (0,235 мМ) на образцах со Sr значительно больше и порошки с Sm лучше. Начальный участок изотерм адсорбции ДХ линейный. Наибольшая константа  $K_{\Gamma}$  у AZYbSr. Данные изотерм адсорбции красителей порошком 50AZYb указывают на разные формы адсорбции – плоскую у МО и реберную у ИС с изменением константы  $K_L$ .

Тема исследования входит в план НИР Научного совета РАН по физической химии 2024 г.

# Влияние толщины перовскитного слоя на электрические свойства фаз Ауривиллиуса $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$

Молоков А.Ю., Королёва Е.Ю., Ломанова Н.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: molokov.ayu@mail.ioffe.ru

Соединения типа фаз Ауривиллиуса (ФА)  $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$  являются перспективными материалами для создания устройств обработки и хранения информации, сенсоров ввиду наличия у них сегнетоэлектрических, магнитных, оптических, пьезоэлектрических и каталитических свойств [1]. Структура фаз Ауривиллиуса - чередование слоев  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  и блоков  $(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^{2-}$ , где  $m$  — число слоев в блоке. Исследованы керамические материалы на основе:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $m = 3$ ),  $\text{Bi}_5\text{FeTi}_3\text{O}_{15}$  ( $m = 4$ ),  $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$  ( $m = 6$ ),  $\text{Bi}_{10}\text{Fe}_6\text{Ti}_3\text{O}_{30}$  ( $m = 9$ ) [2]. Исследования диэлектрического отклика проводились на ультраширокополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol BDS80 с высокотемпературной печью NovothermHT (300 К – 1100 К) в частотном интервале 0,1 Гц – 1 МГц. Были получены температурные и частотные зависимости комплексного диэлектрического отклика ФА.

Наблюдаются экспоненциальный рост  $\varepsilon$  с температурой, обусловленный зарядовой поляризацией. Высокие значения  $\varepsilon'$  даже на высоких измерительных частотах обусловлены суперионной проводимостью по кислороду флюоритоподобных слоев  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ . Температура сегнетоэлектрического фазового перехода при охлаждении для 4-, 6- и 9-слойной структур  $\sim 1018$  К, а для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} \approx 943$  К. Увеличение толщины перовскитоподобного блока приводит к росту DC-проводимости на порядки. Проводимость  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  на 2 порядка ниже по сравнению со структурами с железом. Это может быть связано с тем, что в железосодержащих структурах вакансий кислорода может образоваться намного больше, ввиду слабой связи железа с кислородом по сравнению со связью ионов висмута и кислорода. Дальнейшее изменение величины и характера температурной зависимости DC- проводимости ФА с  $m > 3$  также может быть обусловлено изменением содержания и распределения железа [3, 4].

## Литература

1. Sun S., Yin X.: *Crystals.*, 2020, 11(1), 23.
2. Lomanova N.A. Morozov, M.I., Ugolkov, V.L., Gusarov, V.V.: *Inorganic Materials*, 2006, 42, 189.
3. Pikula, T., Dzik, J., Guzdek, P., Mitsiuk, V.I., Surowiec, Z., Panek, R., Jartych, E.: *Ceramics International*, 2017, 43(14), 11442.
4. Lomanova N.A., Semenov V.G., Panchuk V.V., Gusarov V.V.: *J. Alloys and Compounds.*, 2012, 528, 103.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №22-12-00328, <https://rscf.ru/en/project/22-12-00328/>.

# Синтез наночастиц феррита цинка методом растворного горения и их фотокаталитические и магнитные особенности поведения

Мурашкин А.А.<sup>1</sup>, Мартинсон К.Д.<sup>2</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ имени В.И. Ульянова Ленина

2 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

e-mail: murashkin1999@list.ru

Отличительными характеристиками всех ферритов-шпинелей является их химическая и термическая стабильность и уникальный набор магнитных и электромагнитных характеристик, за счет которых материалы данного типа до сих пор активно применяются в производстве различных изделий радиоэлектроники. Феррит цинка относится к классу нормальных шпинелей, что в том числе означает, что его степень обращенности равна нулю. В настоящее время наночастицы феррита цинка активно применяются в качестве материалов для производства сенсоров и датчиков, в магнитной гипертермии и катализе и фотокатализе. К сегодняшнему дню известно большое количество методов, с помощью которых возможно получать наночастицы феррита цинка для различных сфер применения. Среди популярных методов получения наночастиц сложнооксидных систем, в том числе ферритов-шпинелей, можно выделить гидротермальный синтез, золь-гель синтез, метод соосаждения, метод растворного горения, сонохимический синтез и ряд других. Наиболее перспективным в настоящее время выглядит метод растворного горения, который не требует сложного и дорогого оборудования для его использования и имеет хорошие перспективы для промышленного масштабирования. Кроме того, в рамках данного метода получения возможно контролировать большое количество параметров синтеза, что обеспечивает осуществления направленного синтеза наноструктур.

В данной работе наночастицы феррита цинка были получены методом растворного горения с использованием лимонной кислоты при различных окислительно-восстановительных соотношениях ( $f = 0.25, 0.5, \dots, 1.5$ ). Несмотря на то, что в научной литературе за последние несколько лет был опубликован ряд работ, где методом растворного горения с аналогичным типом органического топлива были синтезированы образцы феррита цинка, подробного исследования влияния окислительно-восстановительного соотношения на структурные и функциональные характеристики до сих пор не проводилось. Полученные порошки были исследованы методами порошковой рентгеновской дифрактометрии (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энерго-дисперсионной спектроскопией (ЭДС) и методом вибрационной магнитометрии.

Полученные данные свидетельствуют, что в зависимости от выбранного окислительно-восстановительного соотношения  $f$  средний размер частиц феррита цинка варьируется от 5.92 до 30.95 нм. Кроме того, было установлено, что при соотношениях  $f = 0.50, 0.75$  и  $1.00$  формируется однофазный образец феррита, тогда как при соотношениях  $1.25$  и  $1.50$  наблюдается появление примесной фазы оксида цинка. Исследование магнитных характеристик продемонстрировало, что в зависимости от условий синтеза возможно получение суперпарамагнитных и антиферромагнитных частиц со значениями намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы в диапазонах значений от 0.43 до 43.8 эме/г, от 0.05 до 27.2 эме/г и 12.3 до 336.2 Э, соответственно. Определение фотокаталитической активности синтезированных порошков позволило определить зависимость степени разложения органического катализатора от размера частиц и фазового состава. Таким образом проведенное исследование расширило представление о механизмах образования наночастиц феррита цинка в условиях растворного горения с использованием лимонной кислоты в качестве топлива и продемонстрировало влияние окислительно-восстановительных соотношений на его структурные и функциональные особенности.



## Влияние модификации интерфейса на пространственную организацию и диэлектрические свойства нанокompозита $\text{NaNO}_2$ +нанопористое стекло

Набережнов А.А.<sup>1</sup>, Королева Е.Ю.<sup>1</sup>, Молоков А.Ю.<sup>1</sup>, Сысоева А.А.<sup>1</sup>,  
Горшкова Ю.Е.<sup>2</sup>

*1 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

*2 - ОИЯИ, Лаборатория Нейтронной Физики им. И.М. Франка, Московская область, Дубна  
e-mail: alex.nabereznov@mail.ioffe.ru*

Нанокompозитные материалы (НКМ) на основе нанопористых матриц с внедренными сегнетоэлектриками представляют несомненный интерес в связи с широкими перспективами практического применения этих материалов при разработке новых подходов в электронике, устройствах хранения информации, прикладной медицине и биологии и т. п. Для получения НКМ используются различные методы и технологии, в том числе и введение различных веществ в поровое пространство природных и искусственных нанопористых матриц. В то же время вопрос о влиянии интерфейса на свойства внедренных материалов исследован недостаточно. В данной работе в качестве исходной матрицы использовалось пористое стекло со средним диаметром пор 6(1) нм (PG6), в котором на первом этапе на внутренней поверхности пор был организован интерфейс из  $\text{TiO}_2$ , а затем из насыщенного водного раствора в оставшееся поровое пространство вводился сегнетоэлектрик нитрит натрия. Для получения детальной информации о влиянии интерфейса на пространственные характеристики и диэлектрический отклик НКМ были изготовлены и исследованы следующие образцы: пустое PG6, PG6+ $\text{TiO}_2$ , PG6+ $\text{NaNO}_2$  и PG6+ $\text{TiO}_2$ + $\text{NaNO}_2$ . Заполнение оксидом титана составило 11 % от объема пор, а нитритом натрия – около 59% от общего объема пор для образцов PG6+ $\text{NaNO}_2$  и PG6+ $\text{TiO}_2$ + $\text{NaNO}_2$ . Диэлектрический отклик исследован в частотном диапазоне  $(0,1 - 3,0) \cdot 10^6$  Гц и в интервале 300 – 440 К при охлаждении со скоростью 1 К/мин после предварительного нагрева до 440 К. Структурные исследования проводились только при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре SuperNova Oxford Diffraction ( $\lambda = 0,70926$  Å, Mo  $K_{\alpha 1}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  5° – 43°, особенности пространственной организации всех НКМ изучались на установке для малоуглового рассеяния рентгена Xeuss 3.0 (ОИЯИ, Дубна).

Основные результаты:

1. увеличение диэлектрической проницаемости и проводимости модифицированного НКМ, по сравнению с немодифицированным образцом.
2. выделено два релаксационных процесса; основной вклад в диэлектрический отклик НКМ вносит релаксационный процесс, связанный с зарядовой поляризацией на границах зерен (наночастиц). Второй процесс связан с прыжковой проводимостью ионов натрия по каналам, и модификация поверхности облегчает этот процесс.
3. увеличение доли кристаллической фазы в порах при кристаллизации нитрита натрия в пористом стекле с диоксидом титана
4. установлено влияние модификации интерфейса на пространственную организацию нитрита натрия в PG6.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-22-00260,  
<https://rscf.ru/project/23-22-00260/>.*



## Электропроводящие свойства углеродных наполнителей в композитах на основе полистирола

Николаева М.Н.<sup>1</sup>, Дунаевский М.С.<sup>2</sup>, Бугров А.Н.<sup>1,3</sup>

1 - НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199004

2 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая ул. 26, Санкт-Петербург, 194021

3 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022  
e-mail: marianna\_n@mail.ru

Для композитных пленок полистирола (ПС) с одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ), а также частицами высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) были измерены значения сопротивления и проведено их сравнение с электропроводящими характеристиками для нанопластин восстановленного оксида графена (ВОГ), встроенных в такую же полимерную матрицу. Углеродные наполнители (в количестве 1 масс.%) вводились в полимерную матрицу в ходе радикальной полимеризации стирола *in-situ*. Сравнительный анализ полученных композитных пленок показал, что значения сопротивления повышаются в ряду ПС-ВОГ > ПС-ВОПГ > ПС-ОСУНТ. Такая тенденция, по всей видимости, обусловлена электропроводностью, степенью агрегации и равномерностью распределения углеродных включений, из которых формируются каналы проводимости в полимерной матрице с диэлектрическими свойствами. ВОПГ наиболее электропроводящий углеродный наполнитель среди всех вышепредставленных, однако композитные пленки на его основе не демонстрируют наиболее низкого сопротивления. Отсутствие кислородсодержащих групп и дефектов на поверхности частиц ВОПГ не позволяет эффективно функционализировать их поверхность метакрилатными группами, а следовательно, предотвратить агрегацию и обеспечить равномерность распределения углеродных включений в полистироле в процессе синтеза композитных пленок, что, вероятно, и приводит к более высоким значениям сопротивления. Другая ситуация наблюдается в случае ОСУНТ, обработанных 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом, когда за счет сополимеризации со стиролом удается распределить углеродный наполнитель в объеме полимера более равномерно и создать сеть электропроводящих каналов. Несмотря на то, что электропроводность композитов с ОСУНТ на основе ПС должна быть выше, а предел перколяции наступать раньше, чем у аналогичных систем, включающих ВОГ, в нашей работе этого не наблюдалось. Наиболее низкие значения сопротивления фиксировались для наименее электропроводящего наполнителя среди представленной тройки. Это может быть обусловлено изменением плотности электронных состояний у графеновых листов в результате их деформации в ходе сополимеризации модифицированного многослойного ВОГ со стиролом, что приводит к проявлению сверхпроводящих свойств у данного углеродного наполнителя [1, 2]. Следует также отметить, что при измерении токового распределения на поверхности композита с ВОГ с помощью атомно-силового микроскопа высокопроводящие области были обнаружены на более возвышенных участках поверхности агрегатов из углеродных нанопластин [3], т.е. на участках, которые, вероятно, подверглись большей деформации в процессе синтеза композита. При этом размеры высокопроводящих участков на поверхности многослойного ВОГ в диэлектрической матрице ПС при измерении в планарных структурах были сопоставимы с размерами электродов и составляли не более нескольких микрометров. Также было показано, что значения сопротивления ВОГ и ОСУНТ, фиксированных в матрице ПС, измеренные в планарной конфигурации электродов, оказываются на несколько порядков ниже, чем в сэндвич-структурах.

### Литература

1. Ionov A.N. *J. Low Temp. Phys.* 2016, 185 (5-6), 515–521.
2. Ionov A.N., Volkov M.P. et al. *Nanomaterials* 2021, 11 (2), 403.
3. Nikolaeva M.N., Bugrov A.N. et al. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2018, 9 (4), 496–499.

## Отработка режимов склеивания единичных топливных элементов

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

1 - ИВТЭ УрО РАН, Россия, 620066, Екатеринбург, ул. Академическая, 20

2 - ИВЭ ХТИ, Россия, 620078, Екатеринбург, ул. Мира, 28

e-mail: v.a.nikonorova@mail.ru

В данной работе рассматриваются два режима склеивания компонентов ТОТЭ с помощью стеклогерметиков (рисунок 1).

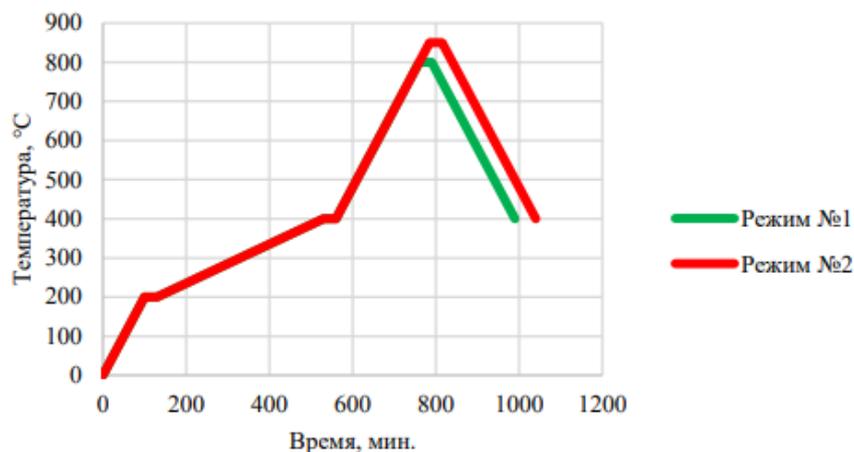


Рисунок 1. Режимы склейки опытных образцов

Для герметизации ТОТЭ использовалось алюмо-боро-силикатное стекло, включающее в качестве дополнительных компонентов оксиды щелочноземельных металлов CaO, SrO и BaO. Стеклогерметик наносился на единичный элемент методом трафаретной печати. Чернила для трафаретной печати были подготовлены на основе органических связующих и растворителя, таких как терпинеол и этилцеллюлоза. Гомогенизация чернил осуществлялась в планетарной шаровой мельнице с использованием циркониевого барабана и соответствующих мелющих тел. После нанесения на единичный элемент ТОТЭ стеклогерметик выдерживался в сушильном шкафу не менее 1 часа.

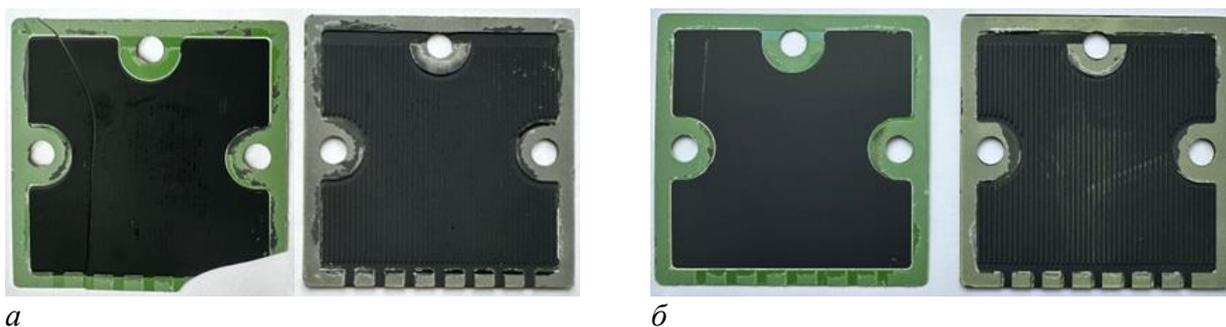


Рисунок 2. Единичный топливный элемент после проверки на герметичность

а – режим №1; б – режим №2

В ходе отработки режимов склейки опытных образцов определено, что режим №1 обеспечивает герметичное соединение «металл-стеклогерметик-керамика». При склейке единичного топливного элемента выявлено отсутствие герметичности, что связано с наступлением кристаллизации раньше, чем приложена нагрузка. Выявлено, что оптимальным режимом для склеивания компонентов ТОТЭ является режим №1.

# Исследование кислородного транспорта через микротрубчатые мембраны на основе $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ и их каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования этана

Новиков А.Д.<sup>1,2</sup>, Брагина О.А.<sup>1</sup>, Шубникова Е.В.<sup>1</sup>, Арапова М.В.<sup>1</sup>,  
Черендина О.В.<sup>1,2</sup>, Немудрый А.П.<sup>1</sup>

1 - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

e-mail: a.novikov9@gs.nsu.ru

Двухфазные композиционные материалы, синтезированные из нестехиометрических оксидов со структурой перовскита и флюорита, могут быть использованы для производства мембран, обладающих кислородной проницаемостью и используемых для создания каталитических мембранных реакторов, преобразующих углеводороды в ценные продукты [1].

Цель данной научной работы — исследовать фазовый состав и микроструктуру микротрубчатых мембран на основе оксидов  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ , изучить зависимость кислородного транспорта через данные мембраны от температуры, парциального давления кислорода и фазового состава, а также определить их каталитическую активность в процессе окислительного дегидрирования этана и проверить долговременную стабильность мембран в рабочих условиях.

На основе нестехиометрических оксидов со структурой перовскита  $\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}$  и со структурой флюорита  $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$  были синтезированы композиционные материалы различного фазового состава. Для синтеза использовался керамический метод и цитрат-нитратный метод соответственно. Полученные оксиды были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Из этих оксидов методом фазовой инверсии были получены микротрубчатые мембраны с развитой микроструктурой, которая образована пористым слоем, который находится между двумя газоплотными слоями.

С помощью установки для нагрева микротрубчатых мембран электрическим током были получены зависимости кислородных потоков от температуры и парциального давления кислорода. Также была исследована каталитическая активность мембран в реакции окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) в градиентах воздух/этан и углекислый газ/этан. Данные, полученные в данных экспериментах, свидетельствуют о высокой степени селективности реакции по целевому продукту – этилену при температурах порядка 800°C.

## Литература

1. Chen G. et al. Roadmap for sustainable mixed ionic-electronic conducting membranes //Advanced Functional Materials. – 2022. – Т. 32. – №. 6. – С. 2105702.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-43-00130.*

# Расщепление слоистых двойных гидроксидов в водных средах и фотокаталитическая активность их расщепленных форм

Новиков С.С., Силукоков О.И.

*Институт Химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: st094940@student.spbu.ru*

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) - соединения, структуру которых можно описать как чередование положительно заряженных слоев, состоящих из двойных гидроксидов металлов и межслоевого пространства, в котором находятся анионы. Данные соединения представляют из себя перспективные фотокатализаторы, так как благодаря их слоистой структуре эти вещества обладают значительным потенциалом для дальнейшей модификации, в частности введения в межслоевое пространство различных молекул [1], формирования на их основе композитных материалов или расщепления на слои [2].

Настоящее исследование посвящено новому методу расщепления слоистых двойных гидроксидов Ni/Al, Mg/Al и Co/Al и изучению фотокаталитической активности их расщепленных форм в реакции выделения водорода. В рамках данного метода карбонатные формы слоистых двойных гидроксидов были синтезированы гидротермальным методом, который заключается в смешивании в автоклаве нитратов соответствующих металлов с уротропином. Далее был изучен метод получения нитратных форм СДГ, так как при различных концентрациях реагентов и кислотности среды были получены образцы с различной степенью чистоты, в частности, было установлено, что наиболее однофазные образцы получают при ионном обмене 200 мг карбонатной формы СДГ в 20 мл кислого раствора нитрата натрия. Полученные нитратные формы применялись для исследования расщепления СДГ в водных растворах органических веществ (ДМСО, ДМФА, формамид, ТГФ, изопропанол, N-метил-2-пирролидон, ацетонитрил), осуществляемое путем формирования суспензии СДГ под ультразвуковым воздействием в диспергаторе. Полученные нанослои были отделены центрифугированием и изучены методами динамического рассеяния света, УФ-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что наименьший гидродинамический радиус (46-110 нм) имеют СДГ, расщеплявшиеся в ДМСО, ДМФА и в изопропанол, что свидетельствует об их успешном расщеплении в этих средах. Фотокаталитическая активность расщепленных форм исследовалась в реакции выделения водорода из раствора метанола, которая заключается в освещении исследуемого раствора в реакторе ультрафиолетовой лампой, при регистрации продуктов газовой хроматографией.

## Литература

1. Gholami P. et al. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced photocatalytic activity. 2020, 81, 352-359.
2. Qiu L., Chen W., Qu B. Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites. 2005, 87, 433-440.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 22-73-10110. Авторы благодарят Научный парк СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования», «Нанотехнологии», «Физические методы исследования поверхности», «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

## Фазообразование и оптические свойства системы $\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3$

Носов З.К., Замятин О.А.

*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
e-mail: zaharnosov97@gmail.com*

В последние десятилетия теллуритные стекла рассматриваются как привлекательный матричный материал для изучения поведения ионов редкоземельных элементов и создания на их основе перспективных фотонных и нанофотонных устройств.

Целью данной работы было изучение трехкомпонентной теллуритной системы  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{WO}_3$  на предмет стеклообразования, фазовых превращений, а также исследования оптических свойств.

Область стеклообразования и фазовые превращения в шихте при ее нагревании были изучены по нескольким сериям образцов с различным соотношением диоксида теллура к оксиду цинка и различным содержанием триоксида вольфрама. Рентгенофазовым анализом была установлена природа полученных образцов и зарегистрировано образование соответствующих кристаллических фаз.

Установлено, что скоростная закалка расплава позволяет получать стекла с содержанием триоксида вольфрама до 40 % (мол.) при мольном соотношении оксидов теллура к цинку равном 9 : 1, тогда как при получении массивных образцов стекол удается достичь только 30 % (мол.)  $\text{WO}_3$ .

Совместное нагревание до заданной температуры смеси бинарных оксидов теллура, цинка и вольфрама, смешанных в определенном соотношении, приводит к их взаимодействию и образованию кристаллических фаз сложных оксидов. Показано, что до 400 °С не происходит заметного взаимодействия между макрокомпонентами, а повышение температуры до 500 °С способствует формированию теллурита цинка  $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ , тогда как дальнейшее нагревание приводит к образованию вольфрамата цинка  $\text{ZnWO}_4$ . Указанные сложные оксиды, наряду с избыточными бинарными, и формируют шихту перед ее плавлением.

Для отдельных образцов, нагретых до температуры 600 °С, на рентгенограммах, наряду с кристаллической фазой, наблюдалось формирование аморфного гало, свидетельствующее о частичном образовании стеклообразной фазы еще до их плавления.

Оптические свойства стекол системы  $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{WO}_3$  с содержанием триоксида вольфрама от 10 до 30 % (мол.) были исследованы на спектрофотометре UV-3600 Shimadzu в диапазоне длин волн от 0.4 до 2.7 мкм. Установлено, что по мере увеличения содержания  $\text{WO}_3$  в стекле происходит снижение пропускающей способности материала и смещение коротковолновой границы в сторону больших длин волн.

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

## Влияние ионно-пучковых воздействий на структуру и остаточные напряжения в сплаве TiNiCuZr

Остапенко М.Г.<sup>1</sup>, Южакова С.И.<sup>1,2</sup>, Семин В.О.<sup>1</sup>, Дьяченко Ф.А.<sup>1</sup>

1 - Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, Томск, Россия

2 - Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
e-mail: artifakt@ispms.ru

Практический интерес к сплавам TiNi обусловлен тем, что эти материалы нашли широкое применение в микроэлектронике, медицине и других областях современной индустрии. В сравнении с двойными TiNi сплавами, у четверных сплавов на основе Ti-Ni-Cu-Zr гистерезис превращения оказывается значительно выше, благодаря чему данные сплавы обладают быстрой термомеханической реакцией и повышенной пластичностью [1]. Известно [2], что реализация метода ионной имплантации применительно к сплавам на основе TiNi, включающего облучение ионами средних энергий (до 100 кэВ), позволяет модулировать электропроводящие и коррозионные свойства поверхности, однако для сплавов на основе Ti-Ni-Cu-Zr подобных исследований практически не проводилось. Воздействие на материал ионными пучками может приводить к формированию новых структурно-фазовых состояний в поверхностных слоях, которые способны обеспечить улучшенные физико-химические свойства материала. Однако, в результате таких обработок в поверхностных модифицированных слоях возникают остаточные напряжения, которые могут критически сказаться на свойствах материала подложки.

Целью данной работы является установление влияния ионно-пучковых воздействий на структуру и уровень остаточных напряжений в поверхностных слоях TiNiCuZr.

Сплав для исследований TiNiCuZr был изготовлен в вакуумной дуговой печи в результате шестикратного переплава чистых (99, 98 % чистота) компонентов (Ti, Ni, Cu, Zr). Химический состав сплава, закладываемый по шихте, составлял Ti<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Cu<sub>15</sub>Zr<sub>15</sub> (ат. %). Ионно-пучковую модификацию выполняли с применением источника ионов Mevva 5.Ru и катода из ниобия с расчетной дозой облучения  $D_i = 10 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (далее обозначим Ti-Ni-Cu-Zr<sup>+Nb</sup>). Рентгенодифракционные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-8Н (Буревестник, Россия) в Cu-K $\alpha$  излучении ( $\lambda = 1.54$  Å) в симметричной  $\theta$ - $\theta$  геометрии (детектор Mythen 2R1K).

В работе было установлено, что сплав Ti<sub>35</sub>Ni<sub>35</sub>Cu<sub>15</sub>Zr<sub>15</sub> (ат. %) является многофазным, характеризуется структурой на основе матричных B2 и B2' фаз, различающихся химическим составом, что обусловлено выделением вторых фаз Ti<sub>2</sub>Ni и TiZr. Ионная имплантация ниобием практически не влияет на структуру и уровень остаточных напряжений первого рода, в то время как напряжения 2 рода увеличиваются.

### Литература

1. Kim W-Ch, Kim Y-J, Kim Y-S, Hyun J-I, Hong S-H, Kim W-T, Kim D-H. *Acta Materialia*, 2019, 173, 130-141.
2. Pogrebnjak A., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts N. *Russian Chemical Reviews*, 2013, 82(12), 1135-1159.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-22-00080. Авторы благодарят центр коллективного пользования «Нанотех» (ИФПМ СО РАН) за предоставленную возможность использования приборной базы.

## Синтез в реакциях горения и свойства бактерицидных нанокomпозиций оксид алюминия – серебро

Остроушко А.А.<sup>1</sup>, Пермякова А.Е.<sup>1</sup>, Жуланова Т.Ю.<sup>1,2</sup>, Ермошин А.А.<sup>1</sup>,  
Меленцова А.А.<sup>3</sup>, Кузнецов Д.К.<sup>1</sup>

1 - Уральский федеральный университет, Екатеринбург

2 - Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

3 - Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

Наночастицы серебра в последнее время вызывают большой интерес с точки зрения возможности использования в качестве бактерицидных компонентов композиций биомедицинского назначения. Одной из возможностей практического применения частиц серебра является сочетание их с инертными или биосовместимыми носителями. В настоящей работе изучена возможность получения с использованием реакций горения в одном цикле композиций на основе оксида алюминия и наночастиц серебра. В ходе исследований из нитрат-органических прекурсоров получены образцы таких материалов. Изучено влияние условий синтеза на их морфологию и антибактериальные свойства на примере воздействия на подавление роста культур кишечной палочки (*E. coli*). В качестве органических компонентов при синтезе из водных растворов нитратов серебра и алюминия в расчете на соотношение серебра и оксида алюминия 1:9 по массе, использовали поливинилловый спирт, поливинилпирролидон, глицин и др.

В ходе исследований установлено, что полученные образцы после дополнительной термообработки содержат приемлемые по размеру микронные агрегаты (рис. 1) частиц оксида алюминия (смесь частично гидратированных форм,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и его низкотемпературных модификаций). Серебро при этом находилось на поверхности оксида алюминия в виде плотно прилегающих нанопластин (размером до нескольких мкм), а также более округлых наночастиц размером порядка 1-100 нм. Максимальной бактерицидной активностью обладали образцы, синтезированные из полимерно-солевых прекурсоров с термообработкой при 850°C. Они подавляли рост колоний (*E. coli*) уже в концентрациях по серебру 0,4 мМ аналогично чистому нитрату серебра. Сочетание различных по морфологии и размеру наночастиц серебра обеспечивает пролонгированную антибактериальную активность за счет разной динамики выделения ионов серебра.

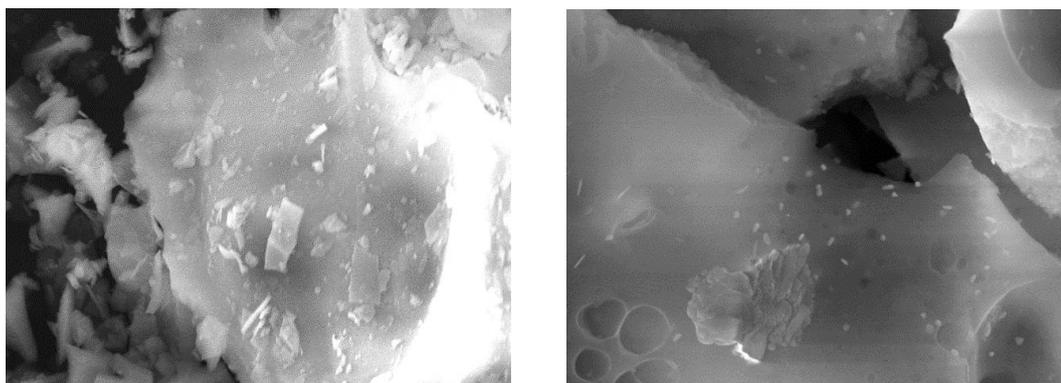


Рисунок 1. СЭМ-изображения полученных композиций. Частицы серебра выглядят более светлыми

Работа выполнена при финансовой поддержке по Госзаданию Министерства науки и высшего образования РФ проект 123031300049-8.

## **Микроструктурирование электродов ИПМК-актюаторов методом лазерной абляции**

Паламарчук М.О., Тестов Д.О., Хмельницкий И.К., Бобровская А.Д.,  
Айвазян В.М.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: palammaks@mail.ru*

ИПМК-актюаторы могут применяться в различных приложениях, требующих специфических типов перемещения или сложных вспомогательных систем. Такими приложениями являются движители робототехнических биомиметических систем, которые эмулируют сложные движения живых биологических объектов (мелких животных и насекомых) и чувствительные элементы датчиков. В таких случаях можно либо использовать системы, состоящие из нескольких ИПМК-актюаторов, каждый из которых должен быть подключён отдельно, что заметно усложняет конструкцию и приводит к увеличению размеров конечного устройства, либо изменять геометрию изгиба актюатора, изменяя форму электродов актюатора различными методами, создавая аналог топологии микросхемы на поверхности полимерной мембраны.

Для изменения формы электродов необходимо частично удалить слой металла с поверхности полимерной мембраны. Наиболее эффективный способ удаления металлов – лазерная абляция, при реализации которой используются волоконные лазеры. В настоящей работе удаление металла проводилось при помощи системы прецизионной лазерной микрообработки – «МикроСЕТ».

Эффективность удаления металла зависит от параметров лазерного излучения, таких как энергия импульса и скорость сканирования. В результате были получены образцы ИПМК-актюаторов со сложной топологией электродов.

На основе исследований, проведенных в работе, были сделаны следующие выводы:

- при высокой мощности лазера на поверхности актюатора образуется микровзрыв со светящейся плазмой, а при низкой – вещество испаряется, образуя при этом слабую плазму;
- для избежания пересыхания актюатора в процессе обработки необходимо устанавливать такую скорость сканирования, которая бы обеспечила минимальную необходимую длительность воздействия или использовать вспомогательную оснастку;
- при помощи технологии лазерной абляции могут быть получены ИПМК-актюаторы со сложной топологией электродов, способные создавать движения сложных форм;
- ИПМК-актюаторы со сложной топологией электродов могут быть использованы в качестве систем актюатор-сенсор для реализации обратной связи.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00847, <https://rscf.ru/project/23-29-00847/>.*

# Наноконпозиты для анодов литий-ионных аккумуляторов из кремния и полианилина, допированного фитиновой кислотой

Астрова Е.В.<sup>1</sup>, Сапурина И.Ю.<sup>2</sup>, Парфеньева А.В.<sup>1</sup>, Ли Г.В.<sup>1</sup>, Нащекин А.В.<sup>1</sup>,  
Ложкина Д.А.<sup>1</sup>, Румянцев А.М.<sup>1</sup>

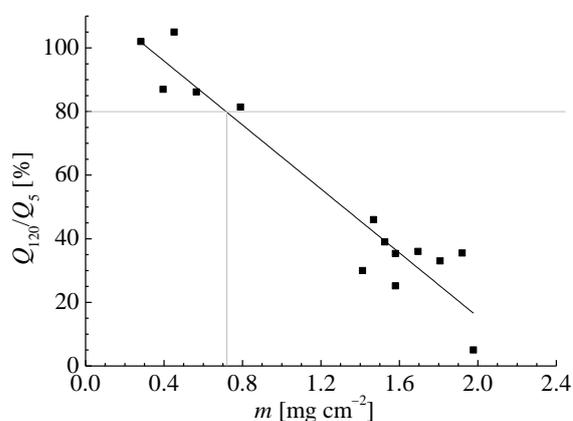
1 - ФТИ им А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

2 - ИВС РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: cheal@mail.ioffe.ru

Задача, которая стоит перед разработчиками ЛИА нового поколения с отрицательными электродами на основе кремния это повышение стабильности их циклирования. Важную роль в этом, помимо активного вещества электродов, играет связующее. Использование проводящих полимеров одновременно в качестве связующего и проводящего агента призвано снизить долю неактивного материала в электроде и тем самым увеличить удельную емкость аккумулятора. Полианилин (PANI) в виде геля хорошо подходит для формирования электродов, для чего можно применить фитиновую кислоту (PhAc), которая одновременно допирует и сшивает молекулы полианилина, выступая в роли желирующего агента [1].

В настоящей работе проведены исследования композитов, состоящих из наноразмерного кремния и связующего в виде полианилина (Si/PANI), полученных *in situ* полимеризацией анилина в присутствии фитиновой кислоты. Из связующего и полученных композитов изготовлены таблетки путем прессовки и аноды с помощью намазной технологии. Изучены их сопротивление, морфология, зарядно-разрядные характеристики, циклические вольтамперные зависимости и циклическое время жизни в зависимости от соотношения прекурсоров. Показано, что стабильное циклирование (> 350 циклов при токе 300 мА г<sup>-1</sup>) присуще только тонким слоям Si/PANI с загрузкой композита < 0.7 мг см<sup>-2</sup>. Разрядная емкость при этом составляет 500 – 800 мАч г<sup>-1</sup>.



**Рисунок 1.** Нормированное изменение емкости, характеризующее скорость деградации электродов Si/PANI разной толщины (Отношение емкости на 120 цикле к емкости 5 цикла  $Q_{120}/Q_5$  в зависимости от полной намазной массы композита на единицу площади анода). Плотность тока циклирования 300 мА г<sup>-1</sup>.

## Литература

1. Wu H., Yu G., Pan L., Liu N., McDowell M.T., Bao Zh., Cui Y. *Nat. Commun.*, 2013, 4, 1943.

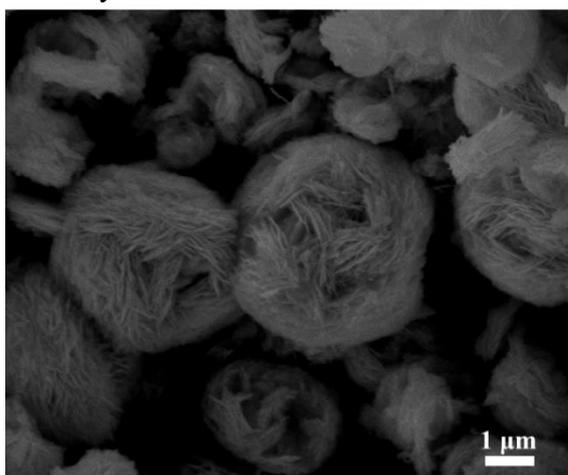
Работа выполнена в рамках госзадания, проект FFUG-2024-0017. Электронно-микроскопические и рентгеноспектральные исследования проведены с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях», поддержанного Минобрнауки России.

# Влияние температуры гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность соединений $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_6$ ( $x = 0.75; 0.5$ )

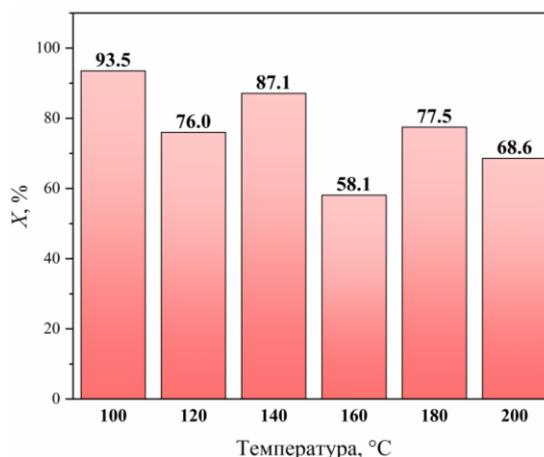
Пархачева А.А., Сулейманов Е.В., Белоусов А.С.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия  
e-mail: alinaparhaceva64802@gmail.com

Фотокаталитическое окислительное обессеривание является перспективным процессом «зеленой» химии и привлекает значительный интерес в связи с постоянным ужесточением требований к содержанию серы в моторных топливах и недостатками промышленного процесса гидрообессеривания. В данной работе было исследовано влияние температуры гидротермальной реакции (100–200 °С) на свойства и фотокаталитическую активность твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{W}_x\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_6$  ( $x = 0.75; 0.5$ ). Фотокаталитические эксперименты проводили при следующих условиях: начальная концентрация дибензотиофена (ДБТ) – 200 ppm, масса фотокатализатора – 200 мг, продолжительность процесса – 4 ч, источник видимого света – светодиодная лампа мощностью 30 Вт. На рис. 1а представлены СЭМ изображения соединения  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ , полученного при 140 °С. Можно отметить, что синтез перовскитов при температуре 120–140 °С приводит к образованию трехмерной структуры, похожей на цветок. Считается, что трехмерные материалы характеризуются большим количеством каталитически активных центров, а также более эффективным переносом фотогенерированных зарядов с поверхности в объем, что обеспечивает повышенную каталитическую активность. На рис. 1б можно заметить, что наилучшая степень удаления ДБТ ( $X, \%$ ) достигается при использовании твердых растворов, полученных при 100 и 140 °С. Однако при 100 °С необходимой структуры перовскита не образовывалось, что было подтверждено рентгенофазовым анализом. Кроме того, в данных соединениях был обнаружен натрий за счет неполного протекания гидротермальной реакции при 100 °С. Поэтому предпочтительным фотокатализатором для дальнейших исследований является  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ , полученный при 140 °С, обеспечивающий наибольшую степень удаления ДБТ и имеющий необходимую структуру и чистоту.



(а)



(б)

**Рисунок 1.** СЭМ изображения  $\text{Bi}_2\text{W}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$  140 °С (а) и его фотокаталитическая активность (б) в разложении дибензотиофена (ДБТ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FSWR-2023-0024), а также при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## Скандий-циркониевый концентрат из красного шлама для высокотемпературных твердотельных применений

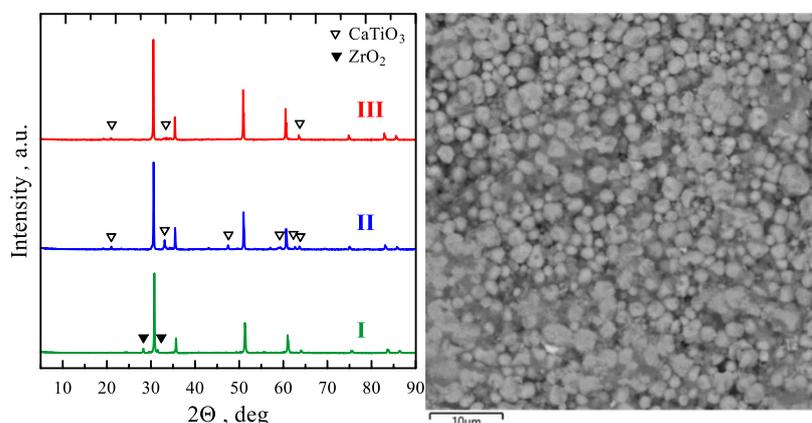
Пасечник Л.А.<sup>1</sup>, Переверзев Д.И.<sup>1</sup>, Шамсутов И.В.<sup>1</sup>, Антонова Е.П.<sup>2</sup>,  
Медянкина И.С.<sup>1</sup>, Сунцов А.Ю.<sup>1</sup>

1 - ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: pasechnik@ihim.uran.ru

Диоксид циркония, стабилизированный путем частичного замещения катионами с более низкой валентностью, такими как иттрий, алюминий, скандий и др. широко применяется в промышленности. Содержание 3-12 моль.% допанта с образованием кислородных вакансий играет решающую роль в ионной проводимости и обеспечивает применение таких материалов в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) и кислородных датчиках и т.д. Во многих случаях сырьем являются дорогостоящие металлоорганические соединения или растворы неорганических солей, используемые для проведения сольвотермических процессов с одновременной или последующей термообработкой при выбранных температурах. В данной работе реализован способ гидролитического разложения карбонатно-гидрокарбонатного раствора, полученного путем карбонатной обработки красного шлама – отхода переработки бокситов, образующегося при производстве глинозема, с осаждением скандий-циркониевого концентрата. Без дополнительных стадий очистки отжиг гидролизного осадка при 1100°C позволяет получить керамический материал, основой которого является тетрагональная фаза  $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$  (Рис. 1). Методом импеданса разделены вклады объемной и граничнозеренной проводимостей на общую проводимость. Принимая во внимание стоимость сырья, результаты указывают на то, что применение скандий циркониевого концентрата может быть многообещающей альтернативой существующим технологиям получения керамических материалов.



**Рисунок 1.** Рентгенограммы материалов, отожженных при 1100°C, неотмеченные отражения соответствуют  $Zr_{1-x}Sc_xO_{2-\delta}$ , и СЭМ-изображение материала II

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-29-20278.*

# Строение и свойства титанатов висмута со структурой типа пирохлора, допированных Na, Mg, Zn, Y

Пискайкина М.М.<sup>1</sup>, Пийр И.В.<sup>2</sup>

1 - ФГБОУ ВО «Ухтинский государственный технический университет», Россия, 169300, Республика Коми, г. Ухта, Первомайская ул., д. 13

2 - Институт Химии ФИЦ КНЦ УрО РАН, Россия, 167000, г. Сыктывкар, Первомайская ул., д. 48

e-mail: piskaykinamm@yandex.ru

Соединениям со структурой пирохлора ( $A_2B_2O_7$ ) характерна диэлектрическая релаксация, которую связывают с особенностями структуры, такими как, сильная поляризация позиции катиона  $A$ , химические замещения и смещения ионов из позиций идеальной структуры кубического пирохлора [1]. Титанат висмута  $Bi_2Ti_2O_7$  привлекателен как диэлектрик – потенциальный заменитель титаната свинца, однако, разложение при  $T \geq 612$  °С ограничивает его практическое применение [2]. Допирование  $Bi_2Ti_2O_7$  катионами с меньшими ионными радиусами по сравнению с ионным радиусом висмута позволяет получать соединения со структурой пирохлора устойчивые в широком интервале температур вплоть до температур плавления в отличие от недопированного титаната висмута. Свойства соединений варьируются в зависимости от природы допанта.

Методом сжигания нитрат-органических прекурсоров получены однофазные допированные титанаты висмута и установлены концентрационные области формирования структуры пирохлора для составов  $Bi_{1.6}M_xTi_2O_{7-\delta}$  ( $M$  – Na, Mg, Zn;  $0.05 \leq x(Na) \leq 0.1$ ;  $0.05 \leq x(Mg, Zn) \leq 0.2$ ),  $Bi_{1.30}Y_{0.50}Ti_2O_{7-\delta}$ . Установлена стабильность соединений на воздухе до температур, близких к температурам плавления  $\approx 1235$ - $1240$  °С. На основании результатов структурного анализа и сопоставления значений пикнометрической и рентгенографической плотностей допированных титанатов висмута установлено, что допанты Na, Mg, Zn, Y распределяются в позиции висмута. В результате исследования оптических спектров диффузного отражения однофазных образцов установлено, что обсуждаемые допированные титанаты висмута со структурой пирохлора являются широкозонными полупроводниками. С ростом концентрации допанта в титанате висмута происходит уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым пирохлором  $Bi_2Ti_2O_7$  [3]. Выполнены исследования электрических свойств допированных титанатов со структурой типа пирохлора. Показано, что в этих соединениях проводимость обусловлена электронными и ионными (при  $T > 400$  °С) носителями заряда и возрастает с увеличением содержания допанта. Для всех исследованных составов в области температур 200-500 °С наблюдается эффект протонной проводимости. Допированные Na, Mg, Zn, Y титанаты висмута со структурой пирохлора демонстрируют типичное диэлектрическое поведение до 200 °С. Обсуждаются характеристики и возможные механизмы диэлектрической релаксации.

## Литература

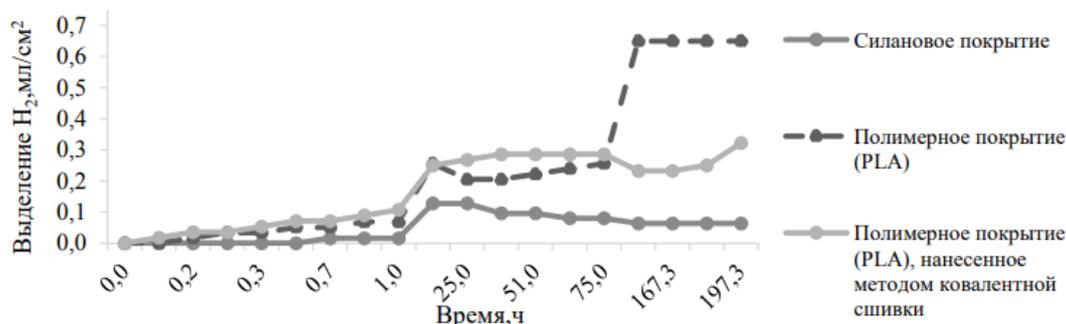
1. Levin I. et al. Journal of Solid State Chemistry., 2002, 168(1), 69-75.
2. Turner C. J. Am. Ceram. Soc., 2014, 97, 1763-1768.
3. Krasnov A. G. Inorg. Chem., 2020, 59, 12385-12396.

*Исследования включены в планы ФГБУН «Институт химии Коми НЦ УрО РАН» по теме «Физико-химические основы технологии керамических и композиционных материалов, включая наноматериалы, на основе синтетического и природного сырья» (госрегистрация № 01201260994), с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

# Изучение коррозионных свойств магниевого сплава с полимерными покрытиями для медицинского применения

Плегунова С.В., Абакумов М.А., Комиссаров А.А.  
 НИТУ МИСИС, Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1  
 e-mail: sofa.plegunova@gmail.com

Для снижения скорости резорбции магния и его сплавов, применяемых в медицине в качестве фиксирующих конструкций для остеосинтеза, используют защитные покрытия на основе биорезорбируемых полимеров [1]. Полимолочная кислота (PLA) подвергается гидролитическому разложению с образованием молочной кислоты, которая легко метаболизируется в организме, не проявляя токсичности [2]. В данной работе была исследована скорость коррозии раствора Хенкса в течении 8 суток при температуре 36,6 - 37,0 °С. На магниевый сплав Mg-Ga-Zn наносилось силиановое покрытие, содержащее 10 ммоль АРТЕS. На АРТЕS наносилось полимерное покрытие, содержащее 1 мас. % полимера (PLA) методом погружения и ковалентной сшивки.



**Рисунок 1.** Количество выделившегося водорода в ходе коррозионных испытаний в течение 8 суток в растворе Хенкса

**Таблица 1.** Результаты коррозионных испытаний в течение 8 суток в растворе Хенкса при температуре 37 °С для образцов из сплава Mg-Ga-Zn с полимерным покрытием

Сплав	Вид покрытия	Время, ч	Скорость коррозии, мм в год
Mg-Ga-Zn	Силиановое покрытие (АРТЕS)	197	0,02
	Полимерное покрытие (PLA)	197	0,22
	Полимерное покрытие (PLA), нанесенное методом ковалентной сшивки	197	0,07
Сплав Mg-Ga-Zn без покрытия		197	0,2

Для более подробного изучения коррозионного поведения магниевого сплава Mg-Ga-Zn в растворе Хенкса в течение 30 суток рекомендовано силиановое покрытие, содержащее «АРТЕS» (3-аминопропилтриэтоксисилан) и полимерное покрытие на основе полилактида, нанесенное методом ковалентной сшивки.

## Литература

1. D. Noviana, D. Paramitha, M. Fakhrol, H. Hermawan The effect of hydrogen gas evolution of magnesium implant on the postimplantation mortality of rats // Journal of Orthopaedic Translation. – 2016.5.
2. L. Zhang J. Pei, H. Wang A facile preparation of poly(lactic acid)/brushite bi-layer coating on biodegradable magnesium alloys with multiple functionalities for orthopedic application// ACS Applied Materials and Interfaces. – 2017.9 (11).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение №075-15-2022-1133).

# Новые интерметаллиды $\text{MoSb}_{2-x}\text{E}_x$ ( $\text{E} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) структурного типа $\text{OsGe}_2$

Пленкин Д.С.<sup>1</sup>, Азаревич А.Н.<sup>2</sup>, Богач А.В.<sup>2</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>,  
Шевельков А.В.<sup>1</sup>

1 - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

e-mail: danil.plenkin@chemistry.msu.ru

В качестве соединений, обладающих выраженными термоэлектрическими свойствами, часто рассматриваются интерметаллические соединения, в частности, состоящие из атомов d-металлов и металлов или металлоидов p-блока [1]. Высокие значения термоэлектрической добротности, которые проявляют эти соединения, связывают с их неметаллическим характером проводимости. Взаимодействие различных по энергии и симметрии d-орбиталей переходного металла и s- и p-орбиталей p-элемента приводит к возникновению локализованных состояний и раскрытию энергетической щели вблизи уровня Ферми [2]. Так, полупроводниковыми свойствами обладают некоторые соединения на основе антимонида молибдена  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Например, соединение  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.6}\text{Te}_{1.4}$  является одним из немногих хороших термоэлектриков в области высоких температур [3]. Кроме того, в качестве термоэлектрических материалов рассматриваются и другие соединения молибдена с элементами 15 группы, например, соединения  $(\text{Ti},\text{Mo})_2\text{Sb}_4$  и  $(\text{Ti},\text{Mo})_2\text{As}_4$ , принадлежащие структурному типу  $\text{OsGe}_2$  [4].

В двухкомпонентной системе Mo-Sb наблюдается существование единственной бинарной фазы состава  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$ . Выполненные нами синтезы в тройных системах Mo-Sb-E ( $\text{E} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ), указывают на образование новых трехкомпонентных фаз на основе  $\text{MoSb}_2$  (структурный тип  $\text{OsGe}_2$ ), в которых атомы Sb частично замещены на атомы p-элемента. Такое гетеровалентное замещение приводит к стабилизации кристаллической структуры новых соединений за счет уменьшения концентрации валентных электронов, а уровень Ферми смещается в минимум плотности состояний, что показано нами при анализе зонных структур  $\text{MoSb}_2$  и его замещенных аналогов.

В данной работе мы сообщаем о новых квазибинарных интерметаллических соединениях  $\text{MoSb}_{2-x}\text{E}_x$  ( $\text{E} = \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) и представляем их синтез, кристаллическую и электронную структуры, а также магнитные и транспортные свойства.

## Литература

1. Hasan Md. N., Wahid H., Nayan N., Ali M. S. M. *Int J Energy Res.*, 2020, 44, 1–53.
2. Лиханов М.С., Шевельков А.В. *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2020, № 12.
3. Dashjav E., Szczepenowska A., Kleinke H. *J Mater. Chem.*, 2002, 12, 345–349.
4. Derakhshan Sh., Assoud A., Kleinke K.M., Kleinke H. *Inorg. Chem.*, 2007, 46, № 4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353.

## Создание термokatалитических газовых сенсоров на основе нанесенных наночастиц Pd-Ni, полученных с помощью коллоидного синтеза

Плешаков Г.А.<sup>1</sup>, Калинин И.А.<sup>1,2</sup>, Росляков И.В.<sup>1,2</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

1 - Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Химический Факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

e-mail: georgij.pleshakov.03@mail.ru

Термокatalитические газовые сенсоры являются одним из лучших типов устройств для обнаружения опасных газов в промышленности и в быту благодаря низкой себестоимости, надёжности, стабильности сенсорного отклика и простоте конструкции. Такой сенсор содержит два элемента (рабочий и сравнительный), помещённые в мостовую схему Уитстона. Каждый элемент состоит из нагревателя и носителя кatalитически активных частиц. Лучшим материалом нагревателя является платина благодаря своей химической стабильности и высокому температурному коэффициенту сопротивления (ТКС). Одним из перспективных материалов носителя кatalизатора является гамма-фаза оксида алюминия. Для создания термокatalитических сенсоров горючих газов часто используют кatalитическую систему Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Одной из проблем системы является низкая термическая стабильность частиц Pd при высоких температурах. Добавки переходных металлов, таких как никель, увеличивают стабильность микроструктуры наночастиц. В качестве универсального подхода, позволяющего обеспечить прецизионный контроль размера и состава Pd-содержащих наночастиц с высокой степенью кристалличности, широко зарекомендовал себя коллоидный синтез с реализацией методики «горячей инъекции», заключающейся в быстром введении прекурсоров в нагретый до температур 100-300 °С неполярный растворитель, содержащий стабилизатор.

Таким образом, целью данной работы стала разработка термокatalитических сенсоров метана на основе нанесенных наночастиц Pd-Ni, полученных с помощью коллоидного синтеза.

На нагретые до 200 °С спиральные нагреватели наносилась суспензия  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси амилового спирта и вода. После нанесения нагреватель выдерживали в течение 4 мин при 600 °С для высыхания суспензии. Коллоидный синтез наночастиц проводили в высококипящем растворителе октадец-1-ене при температурах 250 – 290 °С. В качестве прекурсоров использовались ацетилацетонаты палладия и никеля (Pd(acac)<sub>2</sub> и Ni(acac)<sub>2</sub>), в качестве восстановителя и стабилизатора наночастиц использовали н-триоктилфосфин, олеиламин и олеиновую кислоту. После синтеза частицы трижды промывали смесью метанола, этанола и пропан-2-ола, после чего повторного растворяли в н-гексане.

Электрофизические характеристики платиновых нагревателей до и после нанесения оксида алюминия уточнялись путём изменения ТКС и ВАХ нагревателей. Среднее значение ТКС составило  $3,35 \pm 0,04$  °С<sup>-1</sup>, мощность нагревателей составила  $92 \pm 4$  мВт. Исследование микроструктуры  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проводили методами РЭМ и БЭТ. По данным растровой электронной микроскопии средний размер частиц составил  $53 \pm 16$  нм, по данным низкотемпературной адсорбции азота удельная площадь поверхности материала носителя составила 237 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор –  $10 \pm 5$  нм.

Таким образом, была показана, возможность проведения коллоидного синтеза для синтеза кatalитически активных наночастиц и нанесения их на высокоразвитый пористый носитель  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для получения термокatalитических газовых сенсоров.

# Функциональные материалы с добавкой вторичного полимерного сырья: структура и свойства

Подзорова М.В.<sup>1</sup>, Тертышная Ю.В.<sup>1,2</sup>, Масленникова Д.А.<sup>1</sup>

1 - РЭУ им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

2 - ИБХФ РАН, Москва, Россия

e-mail: mariapdz@mail.ru

Долговечность, превосходные эксплуатационные характеристики и экономичность пластика делают его предпочтительным материалом в большинстве промышленных, сельскохозяйственных и смежных отраслей, а также в повседневной жизни человека [1]. Ориентирование Российской Федерации на расширение внутреннего рынка стимулирует усовершенствование технических процессов, развитие инновационных методов, технологий и функциональных материалов в промышленности и сельском хозяйстве. Большое количество пластмассовых изделий попадает в окружающую среду в результате деятельности человека [2]. Одним из путей решения проблемы полимерных отходов является внедрение в технологический процесс вторичного полимерного сырья. Разработка новых функциональных материалов с применением вторичных полимеров позволит расширить существующие подходы к созданию материалов с применением вторичных полимеров для целей устойчивого развития.

В данной работе представлено исследование композиционных материалов на основе ПЭНП с добавкой вторичного полиэтилена (30 мас.%) и полилактида (30 мас.%) для придания свойств ускоренной деградации. Анализ вторичного полимерного сырья показал, что снижаются механические характеристики в среднем в 1,5 раза, повышается способность к окислительной деструкции и увеличивается температура плавления вторичного полиэтилена на 4 °С. Изучение степени водопоглощения показало, что по сравнению с чистым полиэтиленом, у композитного материала степень водопоглощения выше на 8%. Эти изменения связаны с наличием межфазного взаимодействия и более рыхлой структуры. Благодаря анализу влияния вторичного полиолефинового сырья на межфазное взаимодействие удалось получить материал с оптимальными эксплуатационными характеристиками.

Изучения смесей ПЭНП, ПЛА/ПЭвторич в процессе гидролитической деструкции композитов в течение 90 дней показало, что на ИК-спектрах интенсивность полосы в области  $720\text{ см}^{-1}$  увеличивается и становится более четко выраженной. Это указывает на то, что гидролиз происходит в первую очередь в матрице ПЛА.

Благодаря введению в композит не только вторичного полиэтилена, но и матрицы ПЛА удалось добиться подверженности материала УФ-излучению. В результате исследования воздействию длины волны 254 нм в течение 100 часов было установлено, что присутствие ПЛА в образцах ускоряет фотодеструкцию.

## Литература

1. Fred-Ahmadu O.H., Bhagwat G., Oluyoye I., Benson N.U., Ayejuyo O.O., Palanisami T. *Sci Total Environ.*, 2020, 706, 135978.
2. Bruge A., Dhamelincourt M., Lancelleur L., Monperrus M., Gasperi J., Tassin B. *Sci. Total Environ.*, 2020, 718, 137319

*Работа выполнена при финансовой поддержке РЭУ им. Г.В. Плеханова.*

*Авторы благодарят Центр Коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова за предоставленное оборудование.*

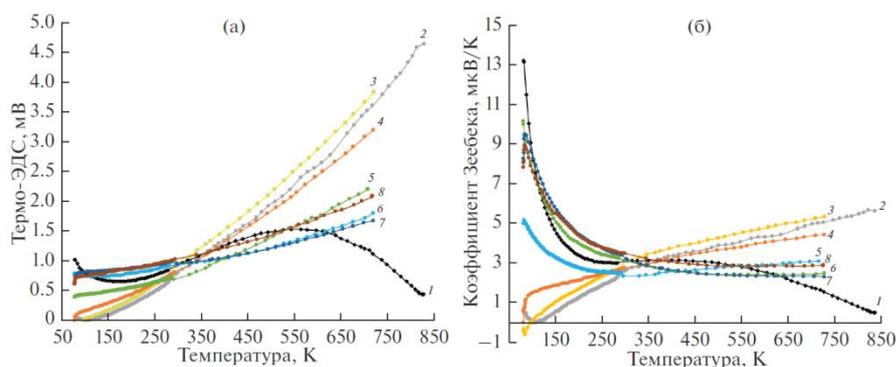
## Термоэлектрические свойства нитрида биметаллической системы Ti-V

Половинкин А.А., Огарков А.И., Шокодько А.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук  
e-mail: newgalaxy22122012@gmail.com

Термоэлектрические материалы представляют интерес для применения в науке и технике – высокотемпературная термометрия (2800 °С и выше) и в качестве термоэлектрических генераторов и холодильников.

Оценка термоэлектрических свойств нитридных термопар приведена на рисунке.



**Рисунок 1.** Температурные зависимости величины термо-ЭДС (а) и коэффициента Зеебека (б) для металлической пары Ti–V до (1), и после нитридации в течение 10 (2), 50 (3), 100 (4), 150 (5), 200 (6), 250 (7) и 300 (8) минут

Оценка величины термо-ЭДС синтезированных нитридов системы Ti–V проведена в интервале температур от –195.7°С до 550°С. Характер температурной зависимости термо-ЭДС и коэффициента Зеебека определяется составом и структурой керамики. Для всех азотированных пар характерно монотонное увеличение термо-ЭДС во всем температурном интервале. Для систем, нитридованных в течение 10, 50 и 100 минут, характер зависимости коэффициента Зеебека относительно металлической системы изменяется на противоположный. Для систем с временем нитридации 150, 200, 250 и 300 минут характер зависимости в интервале до 300 К подобен зависимости, установленной для металлической системы, однако в температурном интервале от 300 до 800 К уменьшения коэффициента Зеебека не происходит.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-13-00324) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).*

## Особенности наноструктурированных твердых растворов $M_x-Pt_{1-x}$ ( $M=Fe, Co, Ni$ ), полученных восстановлением в растворах прекурсоров

Попова А.Н., Захаров Н.С., Захаров Ю.А., Паршкова Е.С., Тихонова И.Н.,  
Пугачев В.М., Крашенинин В.И.

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия  
e-mail: h991@yandex.ru*

В работе методами элементного анализа, РФА, РСА, ПЭМ высокого разрешения показано, что при совместном восстановлении прекурсоров металлов ( $M^{2+}$  ( $M = Fe/Co/Ni$ ) и  $[PtCl_6]^{2-}$ ) щелочным раствором гидразин-гидрата происходит преимущественное формирование нанокристаллов твердых растворов (ТР)  $M-Pt$  ГЦК-типа с преимущественными (при синтезе) содержаниями в фазе ТР  $Fe \approx 11.5 \pm 0.5$  ат. %,  $Co \approx 16.9 \pm 1$  ат. %. При сопоставлении структурных и формо-размерных характеристик биметаллических наноструктурированных систем (БНС)  $M-Pt$  ( $M=Fe, Co, Ni$ ) установлено, что с ростом ОВП  $M^{2+}/M$  происходит увеличение содержания  $M$  в рентгенодифракционно регистрируемом твердом растворе  $M-Pt$  со структурой  $A1$  и при минимальной разнице ОВП между  $M^{2+}/M$  и  $[PtCl_6]^{2-}/Pt$  формирующаяся ультрадисперсная фаза, относительно богатая  $M$ , становится рентгенодифракционно регистрируемой. Обнаруженная высокая стабильность к окислению кислородом воздуха БНС  $Ni-Pt$  делает ее перспективной для формирования на ее основе химически стойкой трехкомпонентной наноструктурированной системы  $Fe-Ni-Pt$  со структурой  $L1_0$ . В работе изложены представления о природе выявленных структурно-фазовых особенностей.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда 22-13-00356 <https://rscf.ru/project/23-13-00356/> (соглашение от 15.05.2023) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН.*

## Физико-химические свойства биокерамики на основе фосфатов магния

Преображенский И.И., Климашина Е.С., Мурашко А.М., Путляев В.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова

e-mail: preo.ilya@yandex.ru

Для создания материалов для лечения дефектов костной ткани интерес вызывает использование фосфатов магния, благодаря ряду преимуществ: более высокой скорости резорбции по сравнению с традиционно применяемыми фосфатами кальция, стимулированию процесса остеосинтеза, важным биологическим функциям иона магния [1-3]. Однако фазовые отношения систем, содержащие фосфаты магния, и получение биокерамики на их основе изучены мало [4,5], что делает актуальным исследование в данной области. Целью работы явилось получение керамических материалов на основе фосфатов магния и исследование взаимосвязи между микроструктурой и прочностными свойствами биокерамики.

Для получения керамических материалов использовали порошки на основе  $Mg_3(PO_4)_2$  и  $Mg_4Na(PO_4)_3$ . Ортофосфат магния,  $Mg_3(PO_4)_2$ , получали твердофазным методом при  $1000^\circ C$  из порошков оксида магния,  $MgO$ , и пирофосфата магния,  $Mg_2P_2O_7$ . Двойные фосфаты магния-натрия получали твердофазным методом по ранее найденным наиболее подходящим условиям синтеза [6]. Керамику получали при одноосном прессовании, температуры термообработки сформованных образцов составляли 800, 900 и  $1000^\circ C$ . Измерение изменения линейных размеров образцов в форме таблеток в процессе спекания проводили при помощи дилатометрии. Наличие тепловых эффектов при нагревании соединений бинарной системы  $Mg_3(PO_4)_2 - Mg_4Na(PO_4)_3$  оценивали с использованием термического анализа. Для всех исследуемых составов наблюдается несколько тепловых эффектов. Для оценки способности резорбировать в среде организма в качестве модельной среды использовали 0.1 М раствор лимонной кислоты. Была впервые проведена экспериментальная оценка резорбируемости фосфатов магния в модельной среде. Для всех составов наблюдается увеличение прочности на сжатие при увеличении температуры термообработки.

Таким образом, в работе были получены керамические материалы на основе  $Mg_3(PO_4)_2 - Mg_4Na(PO_4)_3$ , и изучены их физико-химические свойства, включая изменение микроструктуры и прочностных свойств в зависимости от температуры термообработки. Полученные материалы могут быть рекомендованы для использования в регенеративной хирургии.

### Литература

1. Wu J., Cheng X., Wu J., Chen J., Pei X. J. *Biomed. Mat. Res. Part B*, 2024, 112(1), e35326.
2. Zhang L., Li Z., Lu T., He F., Ye J. *Ceramics Int.*, 2024, 50(5), 7514-7527.
3. Gelli R., Ridi F. *J. Functional Biomaterials*, 2023, 14(8), 424.
4. Преображенский И.И., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Неорган. материалы*, 2023, 59(5), 521-528.
5. Preobrazhenskiy I.I., Putlyaev V.I. *Mendeleev Communications*, 2023, 33(4), 531-533
6. Преображенский И.И., Путляев В.И. *Неорган. материалы*, 2022, 58(4), 367-373.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00396, <https://rscf.ru/project/24-29-00396/>.

## Зависимость характеристик анодов из магнетермического порошка тантала от плотности прессования

Прохорова Т.Ю., Орлов В.М.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки ФИЦ КНЦ РАН*

*e-mail: t.prokhorova@ksc.ru*

Постоянный рост величины удельного заряда, определяемый тенденцией к миниатюризации электронных устройств, обеспечивается все более развитой поверхностью танталовых порошков, используемых для изготовления анодов конденсаторов. Для сохранения развитой поверхности в спеченных анодах приходится снижать плотность прессования и температуру спекания. Представляет интерес исследование влияния этих факторов на параметры анодов.

Исследование проводили на порошке конденсаторного класса с удельным зарядом на уровне  $100000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$ , полученном магнетермическим восстановлением пентаоксида тантала (марка В, ОАО «СМЗ») с последующей термообработкой реакционной массы в атмосфере Ar ( $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч). Удельная поверхность порошка  $3,0 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , насыпная плотность  $1,65 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Из порошка без использования связующего прессовали аноды с плотностью 4,5, 5,0, 5,5  $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ . Спекание проводили при температуре 1200, 1250 и 1300  $^\circ\text{C}$ , выдержка 20 мин. Анодировали заготовки до 16 и 35 В.

Было показано, что радиальная и объёмная усадки незначительно зависели от исходной (сырой) плотности анодов. Гораздо большее влияние на них оказывала температура спекания. Заметное влияние сырой плотности на удельный заряд анодов отмечалось при температуре спекания 1250  $^\circ\text{C}$ . Спекание в этих условиях проходит активную стадию образования перешейков между частицами, увеличение начальной плотности способствует росту размера контактного пятна, за счет чего уменьшается поверхность анода и, следовательно, его удельный заряд.

При одинаковой сырой плотности анода с увеличением температуры спекания напряжение пробоя заметно увеличивалось. Оно также увеличивалось и с ростом сырой плотности анодов. Т.е. оно было тем выше, чем сильнее консолидация частиц в спеченном аноде. Показателем степени консолидации можно считать плотность спеченного анода. Зависимость напряжения пробоя от плотности спеченного анода носила линейный характер (рис. 1). Таким образом, определяющим фактором можно считать диаметр перешейков, связывающих частицы в спеченном теле анода. Чем он больше, тем при большей толщине оксидного слоя не будет нарушаться структура анода.

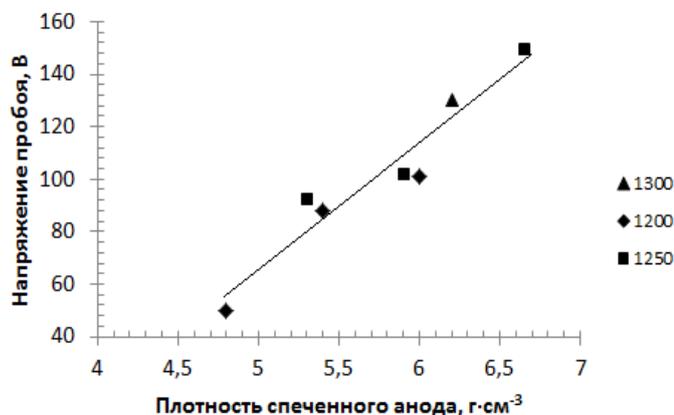


Рисунок 1. Зависимость напряжения пробоя от плотности спеченного анода

# Строение и ионная проводимость литий-хром арсенат-фосфатов

Петьков В.И., Пятериков Е.А., Телегин С.В.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Россия, 603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23  
e-mail: piaterikovegor@gmail.com

Для обеспечения высокой плотности энергии в накопителях требуются катоды и аноды большой емкости, которые на современном этапе страдают от проблем с безопасностью и низкой стабильностью циклирования. Полностью твердотельные литиевые батареи (ASSLB) считаются особенно перспективными в новом поколении накопителей энергии благодаря превосходству в безопасности, широкому потенциальному окну и длительному сроку службы при циклировании. Одними из самых перспективных соединений, подходящих для применения в качестве твердых электролитов, являются фазы структурного типа граната.

В связи с этим целью работы является синтез, изучение строения и проводимости  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0, 2.5, 3.0$ ).

Синтез проводили методом совместного осаждения солей из водных растворов. Полученные смеси высушивали при 90–105°C, подвергали термообработке при 500, 600, 700, 800°C в течение 48–72 ч часов. Поэтапный нагрев образцов чередовали с диспергированием для обеспечения их гомогенизации. Результаты РФА свидетельствуют об образовании в  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  при 600–650°C фаз структурного типа граната.

В результате исследования проводимости на переменном токе образцов  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  ( $x = 2.0, 2.5, 3.0$ ) были получены годографы импеданса (рис. 1а). Из полученных результатов видно, что проводимость идет по объёму зерна, хотя с увеличением содержания фосфора, вклад граничной проводимости увеличивается. На рис. 1б представлены зависимости логарифма проводимости от обратной температуры. Из полученных данных видно, что с ростом температуры проводимость увеличивается. У всех образцов наблюдается резкое увеличение проводимости при 600 К. Это, по-видимому, связано с тепловым расширением образцов.

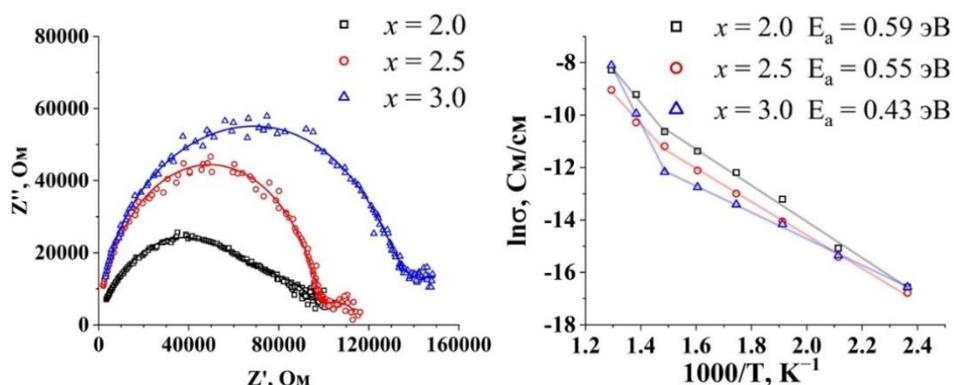


Рисунок 1. Годографы импеданса (а) и температурная зависимость проводимости (б)  $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №23-23-00044.

При поддержке Программы стратегического академического лидерства "Приоритет 2030" Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

## **Бифункциональные материалы для удаления тяжёлых металлов и красителей из сточных вод на основе слоистых двойных гидроксидов**

Рашитова К.И., Герасимов С.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: rashitovaki@gmail.com*

Вопрос очистки промышленных сточных вод от ионов токсичных тяжелых металлов остается актуальным из-за загрязнения окружающей среды. Традиционные методы, такие как мембранные технологии или химическое осаждение, часто неэффективны при низких концентрациях загрязнителей или экономически невыгодны. Удаление органических соединений из сточных вод важно из-за их токсичности и устойчивости к разложению. Фотокатализ в данном случае эффективен и экономичен, но на практике его эффективность снижается из-за загрязнения поверхности фотокатализатора в многокомпонентных системах. Исходя из вышесказанного, разработка бифункциональных материалов с сорбционными и фотокаталитическими свойствами является перспективным направлением в экологической водоочистке.

Цель этой работы – использовать слоистые двойные гидроксиды (СДГ) магния и алюминия как бифункциональные материалы, сочетающие в себе возможности сорбента и фотокатализатора. СДГ состоят из положительно заряженных слоев, между которыми находятся компенсирующие заряд анионы. Такая структура позволяет эффективно сорбировать ионы в межслоевом пространстве, что предотвращает загрязнение поверхности фотокатализатора и повышает эффективность очистки сточных вод.

Были синтезированы три образца СДГ: MgAl, CuMgAl и CrMgAl. Синтез проводился методом соосаждения при pH 12 с последующим старением осадка. РФА подтвердил кристаллическую структуру всех образцов; введение допантов увеличило расстояние между слоями. ИК-спектры показали наличие  $\text{NO}_3^-$  в межслоевом пространстве. СЭМ с EDX картированием подтвердила равномерное распределение допантов в структуре. С помощью спектров РФЭС подтвердили введение допантов, а также оценили количество кислородных вакансий в структуре. Спектры отражения – поглощения использовались для определения ширины запрещённой зоны.

Эксперименты по изучению сорбционных характеристик показали, что полученные материалы сорбируют ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , при этом эффективность удаления достигает до 80% за 1 час при комнатной температуре при высоких концентрациях загрязнителя. При исследовании фотокаталитической (ФК) активности полученных материалов в реакциях разложения двух органических красителей, метиленового синего (МС) и Конго красного (КК), было показано, что лучшие результаты наблюдаются при разложении анионного красителя КК (90%). При одновременном проведении процессов адсорбции и фотокатализа было установлено, что сорбция свинца увеличивается, а для меди уменьшается в присутствии красителя КК, тогда как фоторазложение КК в присутствии свинца для всех образцов достигало практически 100%, а в присутствии меди уменьшилось на 20%. Полученные результаты указывают на возможности применения разработанных СДГ как бифункциональных материалов.

*Автор работы выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: «РДМИ», «Нанотехнологии», «МАСВ», «ОЛМИВ» и «ФМИП».*

## Наносферы $ZnFe_2O_4$ , модифицированные углеродом: синтез, характеристика, электрохимические свойства

Рашитова К.И., Волков Ф.С., Елисеева С.Н., Осмоловская О.М.  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: rashitovaki@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются незаменимыми в современных технологиях хранения энергии, удовлетворяя растущие потребности в портативной электронике. Среди кандидатов на использование в качестве анодных материалов выделяются оксиды переходных металлов, а в особенности феррит цинка  $ZnFe_2O_4$  (ZFO), благодаря высокой теоретической ёмкости, высокой термической стабильности и низкой стоимости. Однако материалы на его основе сталкиваются с различными проблемами, такими, например, как низкая кулоновская эффективность.

Для решения указанной проблемы чаще всего применяют модификацию частиц аморфным углеродом, что уменьшает площадь контакта между анодом и электролитом, тем самым повышая кулоновскую эффективность. Такие композиты получают с помощью добавления органических соединений, например глюкозы, к уже полученным частицам с последующим прокаливанием. Этот многоэтапный процесс, включающий синтез, промывку, сушку частиц, добавление органического модификатора и прокаливание, увеличивает стоимость композитов, делая их применение невыгодным.

Целью данной работы стало исследование простого и дешёвого способа модификации ZFO аморфным углеродом за счёт прокаливании продукта сольвотермального синтеза с хемисорбированными органическими молекулами на поверхности. Таким образом, в данном исследовании, помимо типичного подхода к созданию углеродной оболочки на поверхности частиц с добавлением глюкозы и последующим прокаливанием, был разработан новый «упрощённый» метод.

На первом этапе частицы ZFO получали методом сольвотермального синтеза из солей  $Zn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  с  $CH_3COONa$  в этиленгликоле. Далее частицы либо сразу прокаливали ( $500^\circ C$ , 2 ч), либо на их поверхность сорбировали различное количество глюкозы, после чего промывали, сушили и проводили термообработку. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью методов РФА, ИК- и Рамановской спектроскопии, СНН-анализа, СЭМ, РФЭС, а также были изучены зависимости проводимости от температуры. Показано, что все образцы представляют собой сферические агрегаты наночастиц  $ZnFe_2O_4$  без примесей. Для исходных частиц, синтезированных методом сольвотермального синтеза, было доказано наличие хемосорбированных олигомеров этиленгликоля на поверхности. В процессе отжига сорбированные молекулы этиленгликоля/глюкозы образуют высокоаморфную углеродную оболочку, которая увеличивает проводимость частиц  $ZnFe_2O_4$ .

При этом частицы, синтезированные с использованием простой и дешевой процедуры без добавления глюкозы, не уступают по электрохимическим характеристикам образцам, полученным стандартным методом. Образец после отжига продемонстрировал удельную ёмкость  $597 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ , по сравнению с  $485 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  у исходного продукта сольвотермального синтеза на 100-м цикле.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №23-23-00245. Автор работы выражает благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: «РДМИ», «Нанотехнологии», «МАСВ», «ОЛМИВ», «ДФММФН» и «ФМИП».*

# Влияние термобарической обработки на магнитные свойства MnZnSb

Римский Г.С., Желудкевич А.Л.

НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск, Беларусь

e-mail: grigorij.rimskij@mail.ru

MnZnSb и его сплавы вызывают научный и практический интерес по нескольким причинам. Во-первых, они рассматриваются как многообещающие материалы для магнитокалорических технологий [1]. Во-вторых, эти сплавы обладают слоистой кристаллической структурой, что позволяет исследовать их магнетизм в двумерном пространстве, а также создавать гетероструктуры из магнитных слоев. Это делает их потенциально подходящими для различных магнитных приложений, включая магнитные датчики, устройства для хранения данных и спинтронные устройства [2-3]. Кроме того, свойства данных материалов можно настраивать через легирование и внешние воздействия. В работе представлены результаты исследований воздействия высокого давления на магнитные характеристики сплавов MnZnSb.

Сплавы MnZnSb синтезированы методом твердофазных реакций. Шихта с необходимым соотношением порошков Mn (99.9%), Zn (99,99%) и Sb (99,999%) запаивалась в вакуумированных (10-2 Па) кварцевых ампулах и разогревалась до температуры 1073 К с последующей выдержкой при этой температуре в течении 24 ч. После, одну часть ампул закаляли в воду, другую – медленно охлаждали со скоростью остывания печи. В дальнейшем полученные твердые растворы были разделены для последующих внешних воздействий: 1. отжиг при температуре 573 К в течении 5 ч и последующей закалкой в воду; 2. Холодное изостатическое прессование под давлением 5 ГПа в течении 60 с; 3. Горячее изостатическое прессование под давлением 5 ГПа при температуре 573К в течении 60 с.

Сплав MnZnSb получен методами твердофазных реакций с последующим отжигом и термобарической обработкой. Методом дифракции рентгеновских лучей установлено, что сохраняется тетрагональная кристаллическая структура (пространственная группа P4/nmm). Температурные зависимости удельной намагниченности выявили фазовый переход второго рода при 305 К для исходного закаленного сплава. Применение отжига, «холодного» и «горячего» пресса приводит к увеличению температуры Кюри до 328 К, 310 К, 318 К, соответственно. Из полевых зависимостей намагниченности установлено, что коэрцитивная сила исходного сплава составляет 440 Э. Применение отжига, «холодного» и «горячего» пресса приводит к увеличению коэрцитивной силы до 1370 Э, 1500 Э, 4100 Э, соответственно.

## Литература

1. Dinkar D. K., Palit M., Gopalan R., Das B. *J. Magn. Magn. Mater.*, 2019, 489, 165437.
2. Md Rafique Un Nabi, Basnet R., Pandey K., Chhetri S. K., Upreti D., Acharya G., Wang F., Fereidouni A., Hugh O H Churchill, Yingdong Guan, Zhiqiang Mao, Hu J. *Acta Materialia*, 2023, 259, 119251.
3. Greve M. M., Das B., Issac I., Witte R., Wang D., Kruk R., Hahn H., Dasgupta S. *Advanced Functional Materials*. 2020. 7(1), 2000790.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № T23M-023.*

## Материалы на основе церий(висмут)содержащих феррогранатов

Романова Е.С., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н., Кецко В.А.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

e-mail: [katrin.s.romanova@gmail.com](mailto:katrin.s.romanova@gmail.com)

В последние годы активно ведется поиск новых материалов для устройств магнитоплазмоники. Среди широкого круга материалов для этих целей наибольший интерес представляют церий и висмутсодержащие феррогранаты, характеризующиеся высокими магнитооптическими свойствами. В то же время в виде керамики и монокристаллов из-за больших ионных радиусов  $\text{Ce}^{3+}$  (1.14 Å) и  $\text{Bi}^{3+}$  (1.20 Å)  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  не существуют.

В связи с этим особую актуальность приобретает возможность получения материалов, к примеру, путем частичного замещения части ионов  $\text{Y}^{3+}$  в  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  на  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Bi}^{3+}$ . При этом, для локализации напряжения кристаллической структуры часть ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  заменялись ионами  $\text{Ga}^{3+}$ .

Такие однофазные материалы были получены методом сжигания геля с использованием поливинилового спирта в качестве восстановителя с последующей кристаллизацией в вакуумной печи при 950°C. Образцы исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии и ИК-спектрального анализа.

На рис. представлены данные РФА материала составов  $\text{Y}_{2.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$  и  $\text{Y}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Bi}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$ . Установлено, что в результате синтеза получен однофазный наноразмерный порошок без углеродосодержащих примесей.

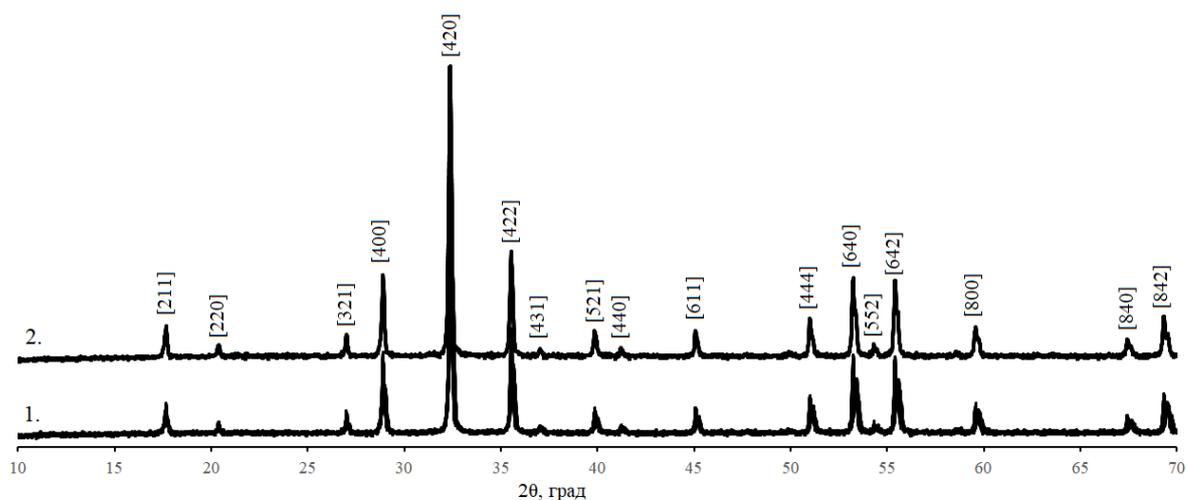


Рисунок 1. Данные РФА для ферритграната составов  $\text{Y}_{2.15}\text{Ce}_{0.15}\text{Bi}_{0.7}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$  (1) и  $\text{Y}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Bi}\text{Fe}_{3.5}\text{Ga}_{1.5}\text{O}_{12}$  (2).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №23-43-10004. Авторы благодарят ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за предоставленную возможность использования приборной базы.

## Влияние структурно-фазового состояния сплава Fe-Mn-5Si после ИПД на восприимчивость к коррозии

Рыбальченко О.В.<sup>1</sup>, Мартыненко Н.С.<sup>1</sup>, Лукьянова Е.А.<sup>1</sup>, Темралиева Д.Р.<sup>1</sup>,  
Долженко П.Д.<sup>2</sup>, Щетинин И.В.<sup>3</sup>, Рааб А.Г.<sup>4</sup>, Добаткин С.В.<sup>1</sup>

1 - *Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия*

2 - *Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Москва, Россия*

3 - *Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия*

4 - *Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия*  
*e-mail: rybalch@mail.ru*

Целью настоящей работы являлось определение влияния ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры биорезорбируемого сплава Fe-29Mn-5Si (масс. %), полученной интенсивной пластической деформацией (ИПД) методами равноканального углового прессования (РКУП) и кручения под высоким давлением (КВД) на скорость деградации. Известно, что повышенная удельная прочность сплавов на основе Fe после обработки методами ИПД позволяет миниатюризировать имплантируемое изделие, что ведет к уменьшению возможного токсического эффекта от инородного тела в организме. Однако, сплавы на основе железа обладают низкой скоростью коррозии, и не всегда структура таких сплавов, полученная ИПД, ведет к уменьшению коррозионной стойкости. Поэтому основной акцент в данном исследовании делался на увеличении скорости деградации. Повышение восприимчивости Fe-Mn-5Si сплава к коррозии в данной работе осуществлялось за счет изменения структурно-фазового состава с применением методов РКУП и КВД.

РКУП по изотермическому режиму при температуре 400 °С и по ступенчатому режиму при 300 °С в 4 прохода с последующим проходом при 450 °С привело к образованию в сплаве Fe-Mn-5Si аустенитной УМЗ структуры. При этом после РКУП при 400 °С формирование структуры происходило за счет двойникования в аустените (~ 11 ± 1 нм). РКУП по ступенчатому режиму приводило к образованию зеренно-субзеренной структуры со средним размером структурных элементов ~ 97,7 ± 5 нм и редкими областями тонких двойников шириной ~ 8,0 ± 0,5 нм. КВД в сплаве Fe-Mn-5Si вело к образованию преимущественно субзеренной УМЗ структуры с размером структурных элементов 100-200 нм, в которой преобладает ε-мартенсит, а аустенит составляет всего 18,5 %.

Применение метода потенциодинамической поляризации показало значительное понижение потенциала коррозии за счет легирования железа марганцем и кремнием, что говорит о повышении восприимчивости исследуемых сплавов к коррозии. Наличие специальных двойниковых границ в структуре Fe-Mn-5Si сплава после РКУП по изотермическому режиму незначительно повысило скорость коррозии сплава относительно исходного состояния (0,24 мм/год). При этом ультрамелкозернистая зеренно-субзеренная структура после РКУП по ступенчатому режиму привела к двукратному повышению скорости коррозии в сплаве. Скорость коррозии сплава после КВД оказалась равной скорости коррозии после РКУП по ступенчатому режиму, несмотря на больший размер структурных элементов, видимо, за счет присутствия в структуре менее коррозионностойкого ε-мартенсита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 23-23-00096).*

# Ультрамелкозернистые биорезорбируемые сплавы на основе Zn для медицинского применения

Рыбальченко О.В., Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р.,  
Горбенко А.Д., Добаткин С.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва,  
Россия

e-mail: rybalch@mail.ru

Цинк и его сплавы с недавних пор рассматриваются как перспективные материалы для медицинского применения [1]. При этом повышение их прочностных характеристик все еще остается актуальной задачей. В данной работе было исследовано влияние кручения под высоким давлением (КВД) на структуру, механические свойства и коррозионную стойкость чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Dy (масс.%). В исходном состоянии сплавы были гомогенизированы при температуре 340 °С в течение 20 часов с последующей закалкой в воде. КВД проводилось при комнатной температуре на образцах диаметром 20 мм с общим числом оборотов (N), равным 10, что соответствовало накопленной степени деформации, равной 5,7. КВД всех исследованных сплавов приводит к образованию ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры со средним размером зерен  $\alpha$ -Zn не более 900 нм. Кроме того, наблюдалось измельчение фаз, расположенных вдоль исходных зерен  $\alpha$ -Zn, до ~50 нм. Формирование УМЗ микроструктуры приводит к увеличению предела прочности Zn до  $247 \pm 12$  МПа, до  $459 \pm 25$  МПа – для Zn-1%Mg и до  $488 \pm 5$  МПа для Zn-1%Mg-0,1%Dy соответственно. В то же время за счёт динамической рекристаллизации и трансформации текстуры повышается удлинение до  $55,1 \pm 14,4\%$  для чистого Zn и до  $6,3 \pm 1,3\%$  и  $3,8 \pm 1,2\%$  для сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Dy соответственно. При этом КВД не влияет на коррозионную стойкость сплавов. Скорость коррозии после КВД для чистого Zn составила  $0,16 \pm 0,10$  мм/год, а для сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Dy –  $0,22 \pm 0,11$  и  $0,24 \pm 0,13$  мм/год и соответственно.

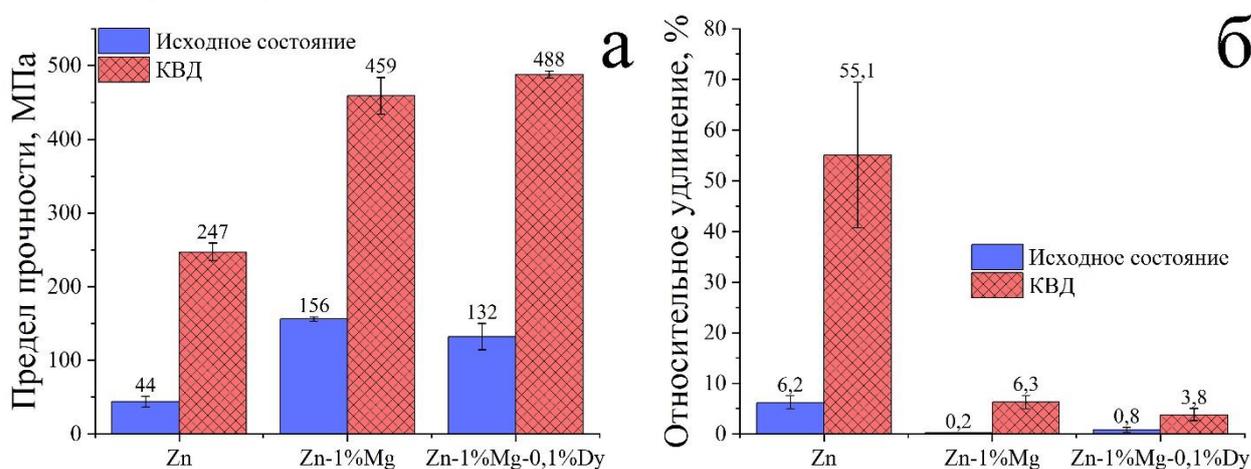


Рисунок 1. Механические свойства (прочность (а) и пластичность (б)) чистого Zn и сплавов Zn-1%Mg и Zn-1%Mg-0,1%Dy до и после КВД

## Литература

1. Kabir H., Munir K., Wen C., Li Y. *Bioact. Mater.*, 2021, 6 (3), 836-879.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 22-13-00024).

# Увеличение стабильности сенсорных характеристик диоксида олова за счет гетеровалентного легирования

Сагитова А.С.<sup>1,2</sup>, Константинова Е.А.<sup>1</sup>, Кривецкий В.В.<sup>1,2</sup>

1 - МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - НПК «Технологический центр», Москва, Зеленоград, Россия

e-mail: cagitova.a@gmail.com

Одним из факторов, ограничивающих распространение полупроводниковых газовых сенсоров на основе оксидов металлов, является деградация материала в процессе длительной работы сенсора [1]. В качестве возможного решения этой проблемы предложена концепция, согласно которой гетеровалентное легирование катионами переходных металлов препятствует диффузионному изменению морфологии материала и способствует стабилизации его электрофизических свойств [2]. Методом распылительного пиролиза в пламени синтезированы образцы нанокристаллического SnO<sub>2</sub>, легированного соединениями Cr(III) и Nb(V). Материалы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота с расчетами по модели БЭТ, просвечивающей электронной микроскопии с EDX-картированием, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии электронного парамагнитного резонанса. Сенсоры изготовлены методом струйной микропечати с использованием кремниевых микро-электромеханических структур (МЭМС) с микронагревателем. Сенсорные свойства исследованы по отношению к набору неорганических газов (CO, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S) и летучих органических соединений (метанол, ацетальдегид, ацетон, бензол, формальдегид). Наблюдаемые эффекты ухудшения сенсорной чувствительности сопоставлены с ex-situ характеристикой материалов. Агломерация зерен и рост межзеренных перешейков сопровождаются отжигом кислородных вакансий. Легирование соединениями Cr(III) и Nb(V) приводит к вдвое меньшему по сравнению с чистым SnO<sub>2</sub> падению сенсорного сигнала за счет эффекта замещения собственных свободных электронов донорными, генерируемыми примесью.

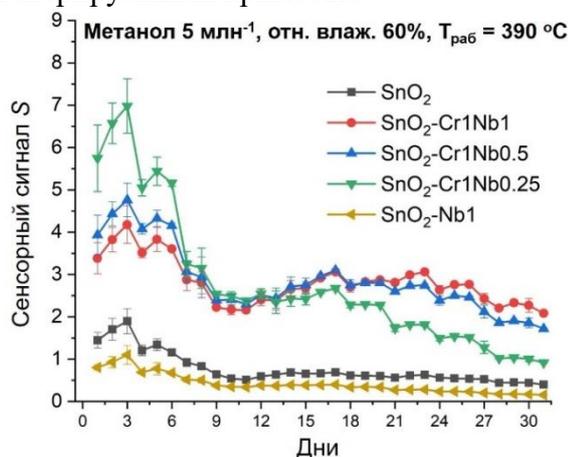


Рисунок 1. Изменение сенсорного сигнала в процессе длительного эксперимента.

## Литература

1. Fonollosa J., et al. *Sens. Actuators, B*, 2016, 236, 1044.
2. Müller G., Sberveglieri G. *Chemosensors*, 2022, 10(5), 171.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 22-19-00703.

# Пролонгированное высвобождение модельного белка альбумина из композитных скаффолдов состава поликапролактон/аморфный фосфат кальция

Самофалов П.С.<sup>1</sup>, Голубчиков Д.О.<sup>2</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>

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

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

*e-mail: samofalovpavel638@gmail.com*

В результате развития науки в области биоматериаловедения растет количество материалов, используемых для лечения поврежденных участков человеческого организма. Перспективными материалами являются трехмерные скаффолды – каркасы различного состава, в том числе композитные, состоящие из полимерной матрицы с частицами фосфатов кальция, необходимыми для поддержания механической прочности поврежденного участка ткани, а также для инициации процесса восстановления ткани и дифференцировки клеток. Чтобы обеспечить ускоренную и эффективную регенерацию нативной ткани, в материал помещают стволовые клетки вместе с факторами роста – сигнальными молекулами, дающие биохимические сигналы к стимуляции роста, пролиферации и дифференциации живых клеток.

Мгновенный выход всего загруженного белка вызывает онкологию, неврологические расстройства и неправильный рост костной ткани, а действующее вещество подвергается воздействию агрессивных протеаз, понижая эффективность восстановления [1]. Таким образом, возникает фундаментальная задача замедления скорости выхода белка сразу после имплантации и обеспечения пролонгированного выхода фактора с помощью помещения фактора роста в полимерную матрицу материала. В данной работе для воспроизведения процесса выхода факторов роста и морфогенетических белков (ВМР) был использован бычий альбумин, который имеет схожие физико-химические свойства с конкретным семейством факторов роста. В ходе работы были изучены состав и свойства композитного скаффолда состава ПКЛ/АФК. АФК был получен направленным синтезом с использованием серии различных ингибиторов и подтвержден рентгенофазовым анализом. Подбор ингибиторов осуществлялся на основе констант устойчивости комплексов соответствующих анионов с  $\text{Ca}^{2+}$  [2]. Для уточнения состава АФК была применена ИК-спектроскопия. Важным параметром получаемых порошков является распределение по размеру, которое было исследовано методом динамического лазерного светорассеяния и растровой электронной микроскопии. Удельную поверхность материала, которая является определяющим фактором степени функционализации, изучали методом БЭТ, обосновывая его применимость результатами термогравиметрического анализа. Для анализа выхода модельного белка определяли его концентрацию в определенные временные промежутки спектрофотометрически с помощью микроиуретового метода и метода Лоури.

## Литература

1. Subbiah R., Guldberg R. E. Materials science and design principles of growth factor delivery systems in tissue engineering and regenerative medicine //Advanced healthcare materials. – 2019. – В. 8. – №. 1. – P. 1801000
2. Zuev, D.M., Golubchikov, D.O., Evdokimov, P.V. et al. Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate Powders for Production of Bioceramics and Composites by 3D Printing. Russ. J. Inorg. Chem. 67, 940–951 (2022).

# Исследование термических свойств фторированных трис-β-дикетонатов скандия

Сартакова А.В.<sup>1,2</sup>, Сысоев С.В.<sup>1</sup>, Макаренко А.М.<sup>1</sup>, Куратьева Н.В.<sup>1</sup>,  
Пищур Д.П.<sup>1</sup>, Жерикова К.В.<sup>1</sup>

1 - Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

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

Класс β-дикетонатов металлов (общая формула  $M(R_1COCHCOR_2)_n$ ) является одним из наиболее популярных прекурсоров для МОСVD-процессов за счёт возможности широко варьировать термические свойства путём изменения строения терминальных заместителей  $R_1$  и  $R_2$ . Фторированные β-дикетонаты скандия(III) могут позволить осадить как покрытия оксида скандия, имеющие множество применений, так и фторида, получение которого с помощью родственного метода начали исследовать только недавно [1].

Для расширения библиотеки потенциальных прекурсоров в рамках данной работы синтезировано 6 β-дикетонатов скандия(III) (5 новых) с чистотой > 99%. Сравнение их свойств проведено с трифторацетилацетонатом скандия(III) ( $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = CF_3$ ) [2]. Методом РСА установлены структуры 4 комплексов. Для них проведён анализ укороченных межмолекулярных взаимодействий, влияющих на термические свойства соединений. Определены температуры плавления, и показано, что увеличение (перфтор)алкильной цепи в лиганде ( $CF_3 \rightarrow C_2F_5 \rightarrow C_3F_7$ ,  $CH_3 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow C_3H_7$ ) значительно понижает температуру плавления, тогда как введение фенильного заместителя ( $CH_3 \rightarrow Ph$ ) – повышает её.

Определены давления насыщенных паров двумя независимыми методами и рассчитаны термодинамические характеристики парообразования. Установлено, что увеличение (перфтор)алкильных цепей ( $CF_3 \rightarrow C_2F_5 \rightarrow C_3F_7$ ,  $CH_3 \rightarrow C_2H_5 \rightarrow C_3H_7$ ) в лиганде слабо влияет на давления насыщенных паров комплекса над жидкой фазой. Уменьшение количества атомов фтора ( $CF_3 \rightarrow CHF_2$ ) и введение фенильного заместителя ( $CH_3 \rightarrow Ph$ ) заметно понижает летучесть комплексов.

Термодинамическое моделирование показало условия образования равновесных твёрдых фаз оксида и фторида скандия(III) из рассматриваемых комплексов в окислительной среде. Формирование оксидной фазы ожидается в высокотемпературной области в атмосфере смеси воды и кислорода. Для осаждения фторидной фазы рекомендовано использование прекурсоров с удлинёнными перфторалкильными заместителями и кислорода в качестве газа-реагента.

## Литература

1. Atosuo E., Heikkilä M.J. et al. *ACS Omega*, 2024, 9, 10, 11747
2. Zelenina L.N., Zherikova K.V. et al. *Thermochim Acta*. 2020, 689, 178639

## Железосодержащие соединения на основе дихалькогенидов титана: синтез, структура и магнитные гистерезисные свойства

Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Константинова Е.Н.<sup>1</sup>, Носова Н.М.<sup>1</sup>, Волегов А.С.<sup>1</sup>,  
Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

1 - УрФУ, Россия, 620062, Екатеринбург, Мира ул., 19

2 - ИФМ УрО РАН, Россия, 620137, Екатеринбург, С. Ковалевской ул., 18

e-mail: hope\_s@mail.ru

Слоистая структура дихалькогенидов титана  $TiCh_2$  ( $Ch = S, Se, Te$ ), в которой трёхслойные сэндвичи  $Ch-Ti-Ch$  разделены Ван-дер-Ваальсовой щелью, позволяет интеркалировать атомы разного сорта. В большинстве случаев интеркаляция 3d металлов носит ограниченный характер. Например, в системе  $Fe_xTiS_2$  внедрение атомов железа возможно до концентрации  $x = 0.75$  [1], в системе  $Fe_xTiSe_2$  до  $x = 0.66$  [2], а в  $Fe_xTiTe_2$  до  $x = 0.25$ . Кроме того, синтез однофазных материалов с большим содержанием железа требует большого количества гомогенизационных отжигов с промежуточной аттестацией образцов.

Использование новой методики многоступенчатого твердофазного синтеза высокоинтеркалированных соединений [3], позволил получать соединения с максимальной концентрацией железа до  $x = 0.9$  в системах  $Fe_xTi(S,Se)_2$ . Установлено, что при интеркаляции атомов железа с  $x = 0.4$  до  $x = 0.66$  в матрицы  $TiCh_2$ , в соединениях происходит упорядочение атомов железа с образованием сверхструктуры  $\sqrt{3}a_0 \times a_0 \times 2c_0$ , где  $a_0$  и  $c_0$  – параметры исходных матриц  $TiCh_2$ . В отличие от сульфидных соединений, в которых увеличение концентрации железа выше  $x = 0.66$  приводит к разупорядочению в распределении атомов Fe и вакансий, в селенидных соединениях  $Fe_xTiSe_2$   $x > 0.66$  наблюдается сверхструктура  $2\sqrt{3}a_0 \times 2a_0 \times 2c_0$ . Согласно данным магнитных измерений в соединениях  $Fe_xTi(S,Se)_2$  температуры магнитного упорядочения не превышают 200 К, что связано с относительно невысоким содержанием Fe и косвенным характером обменного взаимодействия между 3d электронами. На магнитное поведение высокоинтеркалированных соединений  $Fe_xTi(S,Se)_2$  сильное влияние оказывает частичное перемешивание атомов Fe и Ti. Полевые и зависимости намагничённости образцов имеют вид характерный для ферромагнетиков. Для всех составов при низких температурах ( $T = 2$  К) наблюдаются необычно высокие значения коэрцитивной силы ( $H_c \sim 25$  кЭ), что указывает на существование не полностью замороженного орбитального момента у атомов Fe и значительного спин-орбитального взаимодействия.

### Литература

1. Selezneva N.V., Baranov N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Sherstobitov A.A. *Physical Review B*, 2021, 104, P. 064411.
2. Selezneva N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Shishkin D.A., Baranov N.V. *Materials Research Express*, 2017, 4, P. 106
3. Selezneva N.V., Nosovets V.S., Sherokalova E.M., Shishkin D.A., Baranov N.V. *Solid State Sciences*, 2022, 134, P. 107049.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00158).

## Слоистые двойные гидроксиды от Mg/Al до MgNiCo/AlInScTm: где пролегает граница высокоэнтروпийности?

Селиверстов Е.С., Япрынцеv М.Н., Тарасенко Е.А., Лебедева О.Е.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия  
e-mail: seliverstov.evgeniy.s@gmail.com

Постепенно начинает формироваться представление о высокоэнтропийных соединениях помимо сплавов: оксидах, боридах, нитридах и т.д. [1,2]. В этом случае речь идёт о конфигурационной энтропии. Одними из таких соединений являются слоистые двойные гидроксиды (СДГ), типичным представителем которых является гидроталькит. Композиционная гибкость СДГ (известно много вариантов с другими двухзарядными и трёхзарядными катионами помимо магния и алюминия) позволяет предположить, что и для СДГ возможны высокоэнтропийные варианты, что подтверждается статьями, появившимися в последние несколько лет [3]. Однако высокоэнтропийные СДГ всё ещё остаются плохо изученным классом, и для них не была подтверждена граница в пять элементов между высокоэнтропийными и среднеэнтропийными образцами.

В настоящей работе с помощью механохимического синтеза с последующей мягкой гидротермальной обработкой нами получен ряд СДГ от двух- до семикатионных, а именно: Mg/Al, MgNi/Al, MgNi/AlIn, MgNiCo/AlIn, MgNiCo/AlInSc, MgNiCo/AlInScTm. Фазовый и элементный составы подтверждены методами рентгенофлуоресцентного анализа и рентгенофазового анализа, выполнено элементное картирование и рассчитаны параметры кристаллической ячейки образцов. СДГ также охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеивания, просвечивающей электронной микроскопии. С помощью стандартного теста с использованием 3,3',5,5'-тетраметилбензидина оценена пероксидазоподобная активность образцов. Также изучена их способность к фотокаталитической деградации красителя активного голубого. Рассчитана конфигурационная энтропия для пяти-, шести- и семикатионных образцов.

Полученные данные свидетельствуют об уменьшении степени кристалличности СДГ с повышением числа катионов в их кристаллической решётке. Образцы с числом катионов пять и более продемонстрировали повышенную пероксидазоподобную активность, а оценка фотокаталитической активности, напротив, продемонстрировала обратную зависимость между числом элементов в составе и каталитической активностью СДГ.

### Литература

1. Rost C.M. et al. *Nature communications*, 2015, 6(1), 8485.
2. Jin T. et al. *Advanced materials*, 2018, 30(23), 1707512.
3. Miura A. et al. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2020, 128(7), 336-339.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 24-23-00182. Авторы благодарят центр коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ» за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

## Температурная зависимость удельного электрического сопротивления композита поливинилиденфторид / нанотрубки Tuball

Селькин В.П., Стерехов О.С., Карсакова М.В.

ИММС НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

e-mail: selkin\_v@mail.ru

Одним из направлений развития солнечной энергетики является разработка и внедрение гибридных перовскитных солнечных элементов (ПСЭ). При этом в архитектуре ПСЭ широкое применение в качестве разделительных слоев находят полимерные композиты с внедренными в полимерную матрицу углеродными наноматериалами [1]. Одной из проблем для ПСЭ является долгосрочная стабильность при воздействии факторов окружающей среды. В этом плане перспективным полимерным материалом для использования в ПСЭ может быть поливинилиденфторид (ПВДФ). ПВДФ является одним из наиболее стойких к воздействию солнечного излучения и влаги полимеров, может длительно эксплуатироваться при температуре до 393 К. Целью данной работы было определение температурной зависимости удельного объемного электрического сопротивления ПВДФ, содержащего одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), которые являются многообещающим наноматериалом для использования в качестве электропроводящего наполнителя во фторсодержащих полимерах [2]. Для введения в полимерную матрицу ОУНТ использовали концентрат, представляющий собой деагломерированные в полиэтиленовом воске (соотношение ОУНТ – воск 1:10) нанотрубки Tuball [3]. ПВДФ (фторопласт-2М марки П) механически смешивали с концентратом и прессовали полученную смесь при температуре 460–470 К и давлении 20 МПа. Удельное объемное электрическое сопротивление полученных образцов измеряли по ГОСТ 6433.2-71. Измерительную ячейку с образцами помещали в камеру нагрева и термостатировали в течение 2 ч при испытательной температуре.

Установлено, что с увеличением температуры удельное объемное электрическое сопротивление исходного ПВДФ и композитов на основе ПВДФ с ОУНТ уменьшается по экспоненциальной зависимости, что характерно для диэлектриков. Отмечено, что при концентрации ОУНТ 0,3 масс. %, наклон линии тренда зависимости параллелен линии тренда зависимости полимерной матрицы. При увеличении содержания ОУНТ наклон линии уменьшается. Если при концентрации в композите ОУНТ 0,3 масс. % его нагревание от 293 К до 393 К приводит к уменьшению электрического сопротивления на три порядка (с  $10^{10}$  до  $10^7$  Ом м), то для композита с 0,6 масс. % ОУНТ оно изменяется на один порядок (с  $10^5$  до  $10^4$  Ом м). Снижение влияния температуры на удельное объемное электрическое сопротивление ПВДФ по мере увеличения количества внедренных в полимерную матрицу ОУНТ можно объяснить ростом вклада нанотрубок в интегральное значение электрического сопротивления композита.

Таким образом, зависимость удельного объемного электрического сопротивления от температуры композитов ПВДФ с ОУНТ Tuball в области их малой концентрации в первую очередь определяется полимерной матрицей и уменьшается по мере увеличения количества внедренных в полимерную матрицу ОУНТ.

### Литература

1. Dou Q. et al. *J. Mater. Chem. A*, 2022, (10), 19211.
2. Селькин В.П. и др. *Пластические массы*, 2023, 7-8, 44.
3. Tuball [Electronic resource]. URL: <https://tuball.com/> (дата обращения: 28.05.2024).

# Выращивание и магнитные свойства монокристаллов $\text{NdGa}_3(\text{VO}_3)_4$

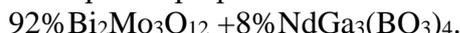
Ситников К.А.<sup>1</sup>, Еремин Е.В.<sup>2</sup>, Гудим И.А.<sup>2</sup>

1 - Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

2 - Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

e-mail: kirill-55as11@mail.ru

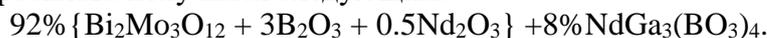
Кристаллы редкоземельных тригональных оксидоборатов со структурой хантита ранее изучались как нелинейно-оптические среды, и только в последнее время вызвали интерес как мультиферроики, в частности алюмо-, галло-, ферро- и хромбораты. Кристаллы были выращены методом спонтанного зарождения и группового выращивания на затравках. Использовался следующий состав раствора-расплава:



При использовании данного раствора-расплава наблюдается образование кристаллов  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Чтобы перейти к нужной фазе в раствор-расплав добавляется оксид бора.

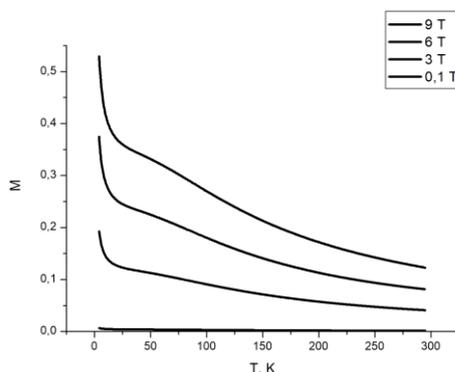


При использовании данного раствора-расплава наблюдается выпадение осадка состоящего из  $\text{GaVO}_3$ . Чтобы перейти к нужной фазе в раствор-расплав был добавлен оксид неодима. Состав раствора-расплава получился следующим:



Для данного раствора-расплава она оказалась равной  $930^\circ\text{C}$ . Кристаллы выращивались на затравках в режиме понижения температуры на  $1^\circ\text{C}$  в день.

Магнитные свойства кристаллов были измерены с помощью вибрационного магнитометра PPMS (Physical Properties Measurement System).



**Рисунок 1.** Полевая зависимость намагниченности выращенных кристаллов  $\text{NdGa}_3(\text{VO}_3)_4$ .

Из Рис.1 видно, что для всех кривых зависимости  $M(H)$  имеют похожий вид, типичный для парамагнетиков. С увеличением поля намагниченность возрастает с разной скоростью, демонстрируя заметную анизотропию.

## Литература

1. К.-С. Liang, R.P. Chaudhury, B. Lorenz, Y.Y. Sun, L.N. Bezmaternikh, V.L. Temerov, C.W. Chu, Physical review B, 2011, 83, 180417 .
2. I.A. Gudim, E.V. Eremin, V.L. Temerov, Journal of crystal growth, 2010, 312, 2427.

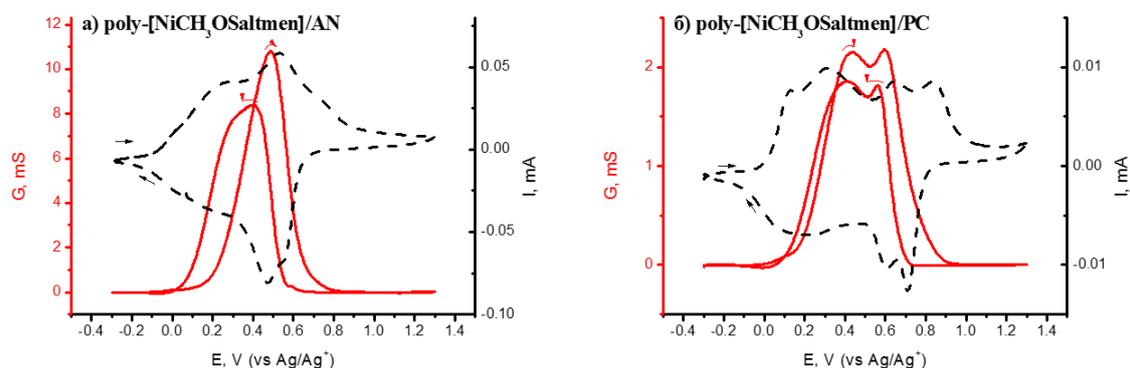


# Исследование влияния природы электролитного растворителя на проводимость полимерных металлокомплексов с саленовыми лигандами

Смирнова Е.А.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
e-mail: esmirnova@mail.ioffe.ru

Полимерные комплексы переходных металлов с редокс-активными саленовыми лигандами обладают уникальной совокупностью практически значимых свойств и являются перспективными функциональными материалами для применения в гибридных суперконденсаторах, литий-ионных аккумуляторах, электрохимических транзисторах и т.д. [1-2]. В данной работе на примере полимеров poly-[NiCH<sub>3</sub>OSaltmen] показано влияние природы электролитного растворителя на характер изменения электронной проводимости полимера в процессах его электрохимического окисления и восстановления. Исследования проводимости полимеров выполняли *operando* методом на платиновом гребенчатом электроде (ГЭ) в инертной атмосфере. Полимерные пленки предварительно синтезировали из растворов на основе ацетонитрила (АН) и пропиленкарбоната (РС) Далее регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) полимер-модифицированных ГЭ в 0.05 М Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> в АН и РС и рассчитывали проводимость полимера (G). Установлены значительные отличия в ЦВА (рис. 1, штриховые линии) полимера poly-[NiCH<sub>3</sub>OSaltmen] и потенциальных зависимостях его проводимости (рис. 1, сплошные линии) в АН и РС растворах электролитов, свидетельствующие о существенном влиянии диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя на электронную проводимость полимера.



**Рисунок 1.** ЦВА полимеров (штриховые линии) и зависимость их проводимости от потенциала (сплошные линии) для poly-[NiCH<sub>3</sub>OSaltmen]/АН (а), poly-[NiCH<sub>3</sub>OSaltmen]/РС (б).

## Литература

1. Смирнова Е.А., Чепурная И.А. *Письма в ЖТФ.*, 2022, 48, 12.
2. Cherpurnaya I.A., Karushev M.P., Alekseeva E.V., Lukyanov D.A., Levin O.V. *Pure Appl. Chem.*, 2020, 92, 1239.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-73-01261.

# Влияние соотношения Nb:Ta на физические свойства керамик ортониобатов-танталатов гадолиния, легированных тербием и эрбием

Смирнов М.В.<sup>1</sup>, Щербина О.Б.<sup>1</sup>, Палатников М.Н.<sup>1</sup>, Маслбоева С.М.<sup>1</sup>,  
Пикулев В.Б.<sup>2</sup>

1 - ИХТРЭМС КНЦ РАН, Россия, 184209, Апатиты, Академгородок, 26а

2 - ПетрГУ, Россия, 185910, Петрозаводск, Университетская ул., 10а

e-mail: m.smirnov@ksc.ru

Актуальной задачей оптического материаловедения является поиск функциональных керамических материалов с уникальными люминесцентными и механическими свойствами, которые могут быть использованы в твердотельном освещении и устройствах электронной техники [1]. Ортониобаты-танталаты редкоземельных элементов представляют особый интерес, так как в них происходит энергообмен между центрами люминесценции кристаллической матрицы, что при определенных соотношениях NbO<sub>4</sub>- и TaO<sub>4</sub>-комплексов может приводить к стимулированию излучательной способности материала [2, 3]. Поэтому цель данной работы - исследование влияния соотношения Nb:Ta на люминесцентные и механические свойства керамик Gd<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.01</sub>Er<sub>0.01</sub>Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1). Исходные порошки Gd<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.01</sub>Er<sub>0.01</sub>Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (при x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 и 1) были синтезированы золь-гель методом, в соответствии с технологической схемой, показанной в работе [3]. Керамика получена спеканием при температуре 1400 °С в течение 4 ч.

Исследованы структурное состояние кристаллической решетки, микроструктура и механические характеристики керамик (модуль Юнга и микротвердость). Керамические твердые растворы Gd<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.01</sub>Er<sub>0.01</sub>Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (при x=0 и 0.1) кристаллизуются в моноклинной фазе М-фергусонита с пространственной группой симметрии P2/c (Z=2). Дальнейшее увеличение Nb (x=0.3-1) приводит к кристаллизации в моноклинной фазе β-фергусонита (C2/c или I2/a, Z=4). Следует отметить, что в керамическом образце при x=0.7 присутствует около 6% вес. Gd<sub>3</sub>NbO<sub>7</sub> кубической фазы (Fm-3m).

Спектры фотолюминесценции керамик Gd<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.01</sub>Er<sub>0.01</sub>Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> регистрировали с помощью спектрографа SOL SL-100M с ПЗС-детектором, длина волны возбуждения λ<sub>ex</sub> = 325 нм. Спектры исследуемых образцов состоят из множества полос излучения, природа которых связана с излучательными переходами ионов Tb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup>. При этом изменение интенсивности люминесценции в зависимости от соотношения Nb:Ta носит немонотонный характер. Интенсивность излучения по мере увеличения Nb (при x=0-0.5) в матрице растет, при x=0.5-0.7 уменьшается на 35%, далее при x=0.7-1 увеличивается линейно.

Установлено, что наиболее эффективный трансфер энергии между матрицей и редкоземельными элементами наблюдается в керамиках Gd<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.01</sub>Er<sub>0.01</sub>Nb<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (при x ≥ 0.3), структурным типом которых является β-фергусонит. Максимальная интенсивность фотолюминесценции наблюдается в керамике состава Gd<sub>0.98</sub>Tb<sub>0.01</sub>Er<sub>0.01</sub>Nb<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>.

## Литература

1. Dwivedi A., Singh A.K., et al. *Materials Research Bulletin*, 2020, 131, 110960.
2. Voloshyna O., Boiaryntseva I., et al. *Solid State Phenomena*. 2015, 230, 172–177.
3. Shcherbina O.B., Maslboeva S.M., et al. *J. Adv. Dielect.*, 2020, 10, 2060014.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-13-20004, <https://rscf.ru/project/24-13-20004/>.

# Электропроводность тисонитовых твердых растворов $\text{LaF}_3\text{-PbF}_2$ и $\text{PrF}_3\text{-PbF}_2$ , полученных механохимическим синтезом

Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Бучинская И.И.

НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия  
e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Тисонитовые твердые электролиты  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  (особенно  $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$  и  $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ) в нанокристаллической форме привлекают пристальное внимание, поскольку они широко применяются во фтор-ионных источниках тока, развитие которых является важным направлением в низковольтной энергетике. Цель работы – получение новых нанофторидов со структурой тисонита в системах  $\text{LaF}_3\text{-PbF}_2$  и  $\text{PrF}_3\text{-PbF}_2$  путем механохимического синтеза, изготовление нанокерамики на их основе и исследование полученных наноматериалов методами РФА и импедансной спектроскопии.

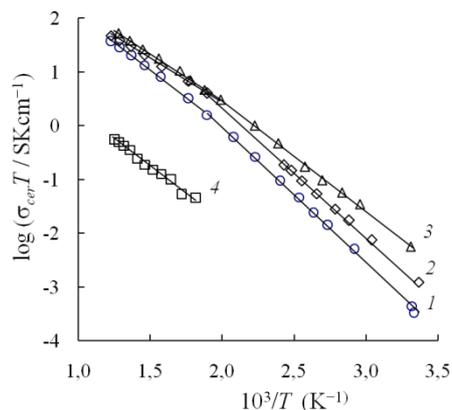
Для экспериментов выбраны составы  $R_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  при  $R = \text{La}, \text{Pr}$  (по шихте). В качестве исходных компонентов использовали простые фториды  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{LaF}_3$  и  $\text{PrF}_3$ . Для очистки от кислородсодержащих примесей реактивы предварительно были высушены в вакууме и переплавлены в атмосфере  $\text{CF}_4 + \text{He}$ . Механохимический синтез твердых растворов проводился из смеси компонентов  $85R\text{F}_3 : 15\text{PbF}_2$  в шаровой планетарной мельнице Retsch РМ-200 в течение 12 ч в атмосфере  $\text{Ar}$ .

РФА (рентгеновский дифрактометр RigakuMiniFlex 600, пакет программ Jana2006) показал, что продукты механосинтеза являются однофазными, обладают структурой тисонита (пр. гр.  $R\bar{3}c1$ ) и средний размер их кристаллических зерен составляет 10–20 нм.

Параметры тригональной элементарной ячейки равны  $a = 7.1008(4)$ ,  $c = 7.2796(5)$  Å и  $a = 7.1008(4)$ ,  $c = 7.2796(5)$  Å для твердых растворов  $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  и  $\text{Pr}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  соответственно.

Образцы диаметром 3 мм и толщиной ~2 мм приготовлены прессованием на ручном прессе Karl Zeiss (600 МПа, 10 мин), их плотность составляла 80–85% от теоретической. Электрофизические измерения проведены в интервале температур 297–816 К в режиме охлаждения с использованием импедансметра Tesla ВМ–507 (электроды  $\text{Ag}$ , вакуум).

На рисунке показаны температурные зависимости  $\sigma_{cer}(T)$  для керамик  $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  (1),  $\text{Pr}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  (2) и для сравнения  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$  [1] (3),  $\text{PrF}_3$  [1] (4). Механизм электропроводности керамических образцов обусловлен миграцией вакансий фтора по границам нанокристаллических зерен. Можно видеть, что проводимость керамики  $\text{Pr}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$  выше  $\sigma_{cer}$  керамики  $\text{PrF}_3$  и  $\text{La}_{0.85}\text{Pb}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ , но ниже  $\sigma_{cer}$  керамики  $\text{Pr}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{F}_{2.9}$ . Поэтому в дальнейшем представляет интерес исследовать электропроводность нанокерамики твердого раствора  $\text{Pr}_{1-y}\text{Pb}_y\text{F}_{3-y}$  при условии  $y < 0.1$ .



## Литература

1. Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Бучинская И.И. ФТТ, 2023, 65(1), 106.

Работа проведена в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования его центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов».

# Взаимосвязь между электрофизическими и кристаллохимическими характеристиками в изоструктурных кристаллах TbF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub>

Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.

НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Трифториды TbF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub> относятся к классу фтор-ионных проводников и образуют отдельную структурную группу в пределах широкого гомологического ряда трифторидов РЗЭ RF<sub>3</sub> (17R = La–Lu, Y, Sc). Они не имеют полиморфных переходов вплоть до плавления и могут быть получены в монокристаллическом виде расплавленными методами в ромбической модификации β-YF<sub>3</sub> (пр. гр. *Rnma*). Цель работы – нахождение взаимосвязи между электрофизическими и кристаллохимическими свойствами изоструктурных кристаллов RF<sub>3</sub> (R = Tb, Dy, Ho).

Ионная проводимость кристаллов TbF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub> изучалась нами в [1, 2]. Продолжая исследования RF<sub>3</sub>, проведены температурные (428–783 К) измерения  $\sigma_{dc}(T)$  кристалла DyF<sub>3</sub>. Объемные кристаллы DyF<sub>3</sub> были выращены из расплава методом Бриджмена во фторирующей атмосфере. Кристаллы обладают ярко выраженной спайностью по плоскостям типа {010}. Параметры элементарной ячейки DyF<sub>3</sub> равны  $a = 6.4406(2)$ ,  $b = 6.8880(1)$ ,  $c = 4.3671(1)$  Å (рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение CuK $\alpha$ ). Электропроводность  $\sigma_{dc}$  на постоянном токе двух образцов, ориентированных вдоль и поперек оси  $b$  (направление [010]), определяли из спектров импеданса в диапазоне частот 5 Гц–500 кГц (прибор Tesla BM-507).

Обнаружено, что кристаллы DyF<sub>3</sub> обладают слабой анизотропией ионной проводимости,  $\sigma_{\parallel b}/\sigma_{\perp b} = 2.1$ , что хорошо согласуется с данными для кристаллов TbF<sub>3</sub> [1]. Величина проводимости  $\sigma_{\parallel b}$  для кристалла DyF<sub>3</sub> равна  $1.9 \times 10^{-5}$  См/см при 573 К. Значения энтальпии активации ионного транспорта  $\Delta H_{\sigma}$  вдоль оси  $b$  равны 0.68 эВ ( $T < 600$  К) и 0.38 эВ ( $T > 600$  К).

В ряду кристаллов TbF<sub>3</sub>–DyF<sub>3</sub>–HoF<sub>3</sub> объем элементарной ячейки уменьшается, что приводит к увеличению энтальпии  $\Delta H_{\sigma}$  (к увеличению высоты потенциальных барьеров для движения ионов): 0.61 (Tb) → 0.68 (Dy) → 0.74 эВ (Ho) при  $T < 600$  К и 0.31 (Tb) → 0.38 (Dy) → 0.45 эВ (Ho) при  $T > 600$  К. Максимальной проводимостью вдоль оси  $b$  обладает TbF<sub>3</sub>, которая равна  $4.6 \times 10^{-5}$  См/см при 573 К.

В кристаллической структуре трифторидов RF<sub>3</sub> (R = Tb, Dy, Ho) нет выделенных каналов проводимости, поэтому наблюдается слабая анизотропия ионной проводимости, т. е. реализуется практически трехмерная (3D) электропроводность. Растворимость гетеровалентных примесей в кристаллах ромбических трифторидов РЗЭ со структурой β-YF<sub>3</sub> отсутствует [3], что не позволяет увеличивать их величину  $\sigma_{dc}$ , используя стратегию гетеровалентного допирования.

## Литература

1. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. и др. *Кристаллография*, 2019, 64(4), 596.
2. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Брайтер М. *ФТТ*, 2002, 44(2), 272.
3. Sobolev V.P. *The Rare Earth Trifluorides*. Barcelona. 2000–2001. 960 p.

Работа проведена в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования его центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов».



## Текстура и свойства лент-подложек из сплавов Cu-Ni-W и Cu-Ni-Ta

Суаридзе Т.Р.<sup>1</sup>, Хлебникова Ю.В.<sup>1</sup>, Гуляева Р.И.<sup>2</sup>, Абдуллина Д.Н.<sup>1</sup>

1 - Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: teona\_s@imp.uran.ru

Тонкие металлические ленты из сплавов на основе меди, обладающие острой кубической текстурой, близкой к монокристалльной, могут использоваться в качестве подложек для осаждения буферных и сверхпроводящего слоев при производстве высокотемпературных сверхпроводящих материалов второго поколения. Для этого необходимо, чтобы подложки обладали совершенной текстурой, неферромагнитными характеристиками при 77К, высокими механическими свойствами и коррозионной стойкостью.

В настоящей работе для исследований были выбраны холоднокатаные ленты из сплавов Cu-40%Ni-3.2%W и Cu-40%Ni-3%Ta (степень обжата составляла 98.6-99%). Легирование меди было направлено на повышение механических свойств подложек. С целью формирования на поверхности лент острой кубической текстуры была проведена серия рекристаллизационных отжигов при температурах от 950 до 1100°C, продолжительностью – 1 ч. В результате электронно-микроскопических и рентгенографических исследований был изучен процесс текстурообразования и установлено, что на поверхности лент формируется кубическая текстура. Согласно данным EBSD-анализа, в сплавах (Cu+Ni)-Me (Me = W, Ta) после холодной деформации прокаткой и рекристаллизационного отжига при 1050°C, 1 ч формируется наиболее совершенная текстура, в которой доля зерен с ориентацией  $\{001\} <100> \pm 10^\circ$  составляет не менее 97.6%.

Исследование механических характеристик, проведенное в результате испытаний на растяжение при комнатной температуре, показало, что величина предела текучести лент из сплавов Cu-40%Ni-3%Ta и Cu-40%Ni-3.2%W составляет 114 и 116 МПа, соответственно. Следовательно, легирование позволило повысить механические характеристики в ~ 4.5 раза по сравнению с текстурованной медной лентой, величина предела текучести которой составляет 25 МПа.

Данные о коррозионной стойкости, полученные в результате термогравиметрических испытаний при нагреве до 700°C с выдержкой в течение 250 мин, показали, что ленты из сплавов Cu-40%Ni-3%Ta и Cu-40%Ni-3.2%W окисляются менее активно, чем ленты из чистой меди. Термогравиметрические кривые тройных сплавов на медно-никелевой основе с добавками W или Ta демонстрируют практически одинаковые значения привеса на единицу площади образца.

В результате проведенных исследований показано, что текстурованные ленты из сплавов Cu-40%Ni-3.2%W и Cu-40%Ni-3%Ta обладают необходимым для нанесения функциональных слоев комплексом свойств и могут быть использованы в технологии производства высокотемпературных сверхпроводящих материалов второго поколения.

*Электронно-микроскопические исследования текстурованных лент-подложек проведены в ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Структура» №122021000033-2.*

*Т.Р. Суаридзе и Д.Н. Абдуллина благодарят Институт физики металлов имени М.Н. Михеева за поддержку работы по государственному заданию Минобрнауки России по теме «Структура», которая выполнялась в рамках молодежного проекта ИФМ УрО РАН № м 22-23.*

## Термическое расширение оксоборогерманата $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$

Сукачев Н.В.<sup>1</sup>, Шаблинский А.П.<sup>2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

1 - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный университет, ИНОЗ, каф. Кристаллографии, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
e-mail: rimta\_bubnova@mail.ru

Впервые исследовано термическое расширение оксоборогерманата самария  $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$ , кристаллизующегося в тригональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{3}_1$  [1], методом терморентгенографии в интервале температур 30–1200 °С. Рассчитаны коэффициенты термического расширения:  $\alpha_{11} = \alpha_a = \alpha_b = 9.59(12)$ ,  $\alpha_{33} = \alpha_c = 7.56(13)$ ,  $\alpha_V = 26.74(30) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 30 °С;  $\alpha_a = 14.44(12)$ ,  $\alpha_c = 10.74(13)$ ,  $\alpha_V = 39.61(28) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  при 1200 °С. С увеличением температуры степень анизотропии, оцененная как  $\alpha_a / \alpha_c$  практически не меняется. Структура минимально расширяется вдоль оси  $c$ , а максимально в плоскости  $ab$ , перпендикулярно предпочтительной ориентировке треугольников  $\text{BO}_3$  в кристаллической структуре. Уточнена температура плавления  $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$  ( $T_{\text{пл}} = 1305 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Описана кристаллическая структура  $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$  в терминах оксоцентрированных полиэдров, поскольку в кристаллической структуре есть атомы кислорода  $\text{O}(29)\text{--}\text{O}(36)$ , не связанные с бором и германием. Для описания слоев (двумерных каркасов) из оксоцентрированных полиэдров  $\text{OSm}_4$  в кристаллической структуре  $\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$  использована систематика Канга-Эйринга через флюоритоподобные модули.

### Литература

1. Илюхин А.Б., Джурицкий Б.Ф. Кристаллические структуры  $\text{Ln}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{BO}_3)_6\text{O}_8$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и  $\text{Tb}^{3+}_{54}\text{Tb}^{4+}(\text{GeO}_4)_{12}\text{O}_{59}$  // Журнал неорганической химии. 1994. Т.39. № 9. С. 556-563.
2. Кривовичев С.В., Филатов С.К. Кристаллохимии минералов и неорганических соединений с комплексами аниоцентрированных тетраэдров // СПб: Изд-во СПбГУ, 2001. 200 с.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 22-13-00317 (Рентген-дифракционные исследования) и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 1023033000085-7-1.4.3, ИХС РАН) (синтез образцов). Рентгенографические исследования были проведены в ресурсном центре СПбГУ "Рентгенодифракционные методы исследования". Авторы выражают благодарность к. т. н. В.Л. Уголкову за выполнение эксперимента ДСК и ТГ.*

## **Новый подход к получению наночастиц гидроксиапатита с модифицированной поверхностью и их применение как стабилизатора эмульсий пикеринга типа "масло в воде"**

Сюккалова Е.А., Колоколова Н.Д., Восканян Л.А., Осмоловский М.Г.,  
Вознесенский М.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М.

СПбГУ, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7–9  
e-mail: [evgenia.syukkalova@gmail.com](mailto:evgenia.syukkalova@gmail.com)

Гидроксиапатит (НАр) – основной минеральный компонент костной ткани, синтетические аналоги которого широко применяются в медицине и биотехнологии. Мы предлагаем также использовать наночастицы НАр в косметологии в качестве пигмента белого цвета, способного защищать кожу от УФ-излучения и придавать плотность покрытию. Кроме того, наночастицы НАр могут выступать как стабилизаторы эмульсий «масло в воде», которые являются основой для широко используемых в уходовой и декоративной косметике кремов. Устойчивость эмульсий зависит не только от рН среды и соотношения масляной и водной фазы, но и от стабилизирующего компонента. Чтобы улучшить свойства НАр NPs, их поверхность модифицируют веществами, обладающими сродством к стабилизируемой среде. В связи с этим целью работы является синтез наночастиц гидроксиапатита с модифицированной поверхностью, выступающих в качестве стабилизаторов эмульсий Пикеринга типа «масло в воде».

Методом осаждения в присутствии кэспирующих агентов (салициловая, янтарная, винная кислоты, о-фенантролин, пирокатехин) синтезированы наночастицы НАр с модифицированной поверхностью. Полученные образцы охарактеризованы комплексом физико-химических методов, установлено, что наночастицы имеют стержнеобразную форму с различным соотношением осей в зависимости от использованного кэспирующего агента. На основании квантово-химических расчетов с использованием оригинального подхода было установлено положение модификаторов на поверхности различных граней синтезированных наночастиц.

Полученные наночастицы были использованы в качестве стабилизатора эмульсий Пикеринга типа «масло в воде» на основе оливкового масла. При изучении устойчивости эмульсий варьировали следующие параметры: соотношение масло:вода, рН среды, массу наночастиц. Было показано, что наилучшим неорганическим компонентом для стабилизации эмульсий являются наночастицы гидроксиапатита, модифицированные салициловой кислотой. Эмульсия Пикеринга оставалась устойчивой на протяжении более чем 28 дней после приготовления. Также было выяснено, что с увеличением массы наночастиц размер капель масляной фазы уменьшается, при этом с ростом соотношения масло:вода размер капель увеличивается.

На основании проведенной работы можно сделать вывод, что полученные наночастицы гидроксиапатита с модифицированной поверхностью являются эффективными стабилизаторами эмульсий Пикеринга типа «масло в воде».

*Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда проект №24-23-00225. Авторы работы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в том числе ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанопотоника».*

## Внедрение технологии огнеупорных теплоизоляционных изделий с использованием алюмосиликатных микросфер

Таджиев К.Ф., Арифов П.А., Шакарова Д.Ш., Гуро В.П.  
Институт общей и неорганической химии АН РУз, Ташкент, Узбекистан  
e-mail: tadzhiyev55@bk.ru

Алюмосиликатные полые микросферы, выделяются из зольных отходов тепловых электростанций, сжигающих угольное топливо. С их использованием получены теплоизоляционная керамика, с кажущейся плотностью 1,15-1,45 г/см<sup>3</sup> [1] и огнеупорные теплоизоляционные материалы с кажущейся плотностью 0,5-0,9 г/см<sup>3</sup>, с температурой применения до 1350-1450°С [2]. Использование микросфер позволяет осуществлять формование легковесных огнеупоров методом полусухого прессования. Однако, препятствием для широкого использования, является их низкая огнеупорность, связанная с обычно высокими содержаниями в них плавнеобразующих оксидов.

Разработана и внедрена технология изготовления изделий ШТ-0,9 и ШТ-1,0 ГОСТ 5040, на основе концентрата микросфер с насыпной плотностью 380 г/дм<sup>3</sup>, выделенного из золы-уноса Ново-Ангренской ГРЭС, Ангренского обогащенного каолина АКФ-78 и отработанного бемитового сорбента – отхода Шуртанского ГХК, примененного для повышения огнеупорности изделий. В таблицах 1 и 2 приведены средние химические составы компонентов и физико-химические показатели изделий.

**Таблица 1.** Химические составы сырьевых компонентов, масс. %

Наименования компонентов	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П.п.п.
Концентрат микросфер	56,09	0,85	32,69	2,03	2,02	2,80	0,13	0,78	1,72
Обогащ. каолин АКФ-78	50,34	0,56	32,75	1,11	0,3	1,00	0,05	0,33	12,84
Отработанный сорбент	0,48	0,10	85,63	0,01	1,20	1,68	0,03	0,03	10,81

**Таблица 2.** Средние физико-химические показатели изделий ШТ-0,9 и ШТ-1,0.

Наименования показателей	Изделия ШТ-0,9	Изделия ШТ-1,0
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	0,84 - 0,88	0,92 - 0,96
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	9,8 - 11,2	13,6 - 14,9
Остаточное изменение размеров, %, при ТоС	≥ 1,0 - при 1270оС	≥ 1,0 - при 1300оС
Классификационная температура, оС	1300	1350
Теплопроводность, Вт/(м·К), при Т <sub>ср.</sub> ,оС:		
350 ± 25	0,35	0,46
650 ± 25	0,53	0,60

Изделия сертифицированы по ГОСТ 5040 и производятся на АО «Алмалыкский ГМК». Они применяются для футеровок энергоблоков ТЭС и в теплоизоляционных слоях футеровок высокотемпературных печей и тепловых агрегатов АО«Алмалыкский ГМК».

### Литература

1. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Ревва И.Б., Павлова И.А. Новые огнеупоры, 2014, 12, 6.
2. Красный Б.Л., Иконников К.И., Лемешев Д.О., Галганова А.Л., Сизова А.С. Новые огнеупоры, 2021, 5, 24.

# Структура и свойства титановольфрамовых твёрдых сплавов полученных методом высокоэнергетического твердофазного спекания субмикронных и нанопорошков WC и TiC

Терентьев А.В.<sup>1,2</sup>, Благовещенский Ю.В.<sup>1</sup>, Исаева Н.В.<sup>1</sup>, Ланцев Е.А.<sup>2</sup>,  
Мурашов А.А.<sup>2</sup>, Сметанина К.Е.<sup>2</sup>, Нохрин А.В.<sup>2</sup>

1 - Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

2 - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Россия

e-mail: aterentev@imet.ac.ru

В качестве объектов исследования выступают образцы по фазовому составу соответствующие получившим широкое применение в промышленности вольфрам-титановым твёрдым сплавам Т15К6 (79 масс.%WC – 15 масс.%TiC – 6 масс.%Co) и Т30К4 (66 масс.%WC–30 масс.%TiC–4 масс.%Co). Особенность данного исследования заключается в использовании нано и субмикронных порошков карбидов, а также спекании в области низких, для данного класса материалов, температур. Описанные выше условия позволяют получить компактные образцы с сохранением ультрамелкозернистой структуры твёрдого сплава. Рассмотрен процесс структурообразования двойного карбида переменного состава на основе решетки карбида титана в присутствии кобальта. По мере увеличения температуры спекания не было зафиксировано существенного роста среднего размера зерна, при этом наблюдалось повышение однородности получаемого материала.

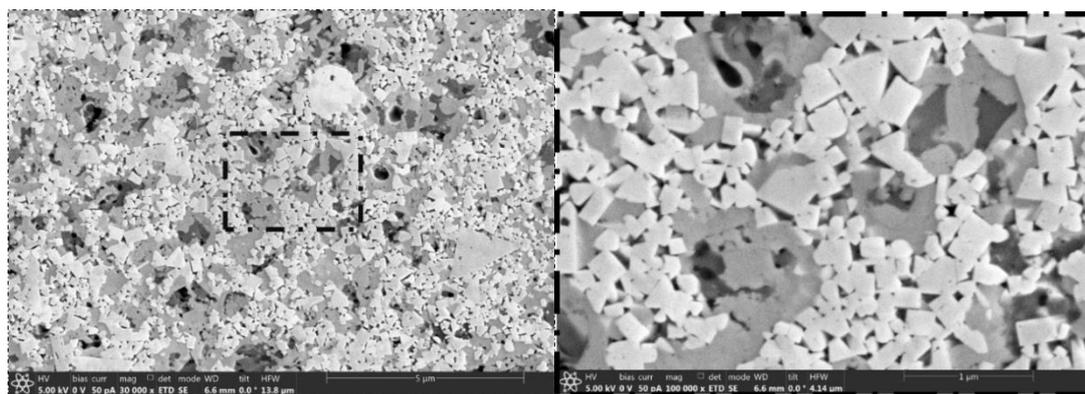


Рисунок 1. Микроструктура сплава Т15К6 спеченного при температуре 1150°C

Расчёт плотности двойного карбида переменного состава является нетривиальной задачей, поэтому предложена модель расчёта структурных параметров и плотности двойного карбида [1]. Рассчитанные по приведенной ниже формуле результаты отлично согласуются с экспериментальными данными.

$$\rho[(Ti_x, W_{1-x})C] = \frac{AM_{Ti} \cdot n_{Ti} + AM_W \cdot n_W + AM_C \cdot n_C}{AV_{Ti} \cdot n_{Ti} + AV_W \cdot n_W + AV_C \cdot n_C}, \quad (1)$$

где  $AM$  – атомная масса, г/моль;  $AV$  – атомный объем, см<sup>3</sup>/моль;  $n$  – молярная доля атомов.

## Литература

1. Terentev A.V. et al. *Russian Metallurgy* 2023, 9, 1319.

Работа выполнена в рамках госзадания 075-00715-22-00.

## Сформированные электронным облучением двумерные структуры для генерации второй оптической гармоники в стекле

Терпицкий А.Н.<sup>1</sup>, Решетов И.В.<sup>1,2</sup>, Каасик В.П.<sup>1,2</sup>

*1 - СПбАУ РАН им. Ж.И. Алферова, Санкт-Петербург, Россия*

*2 - СПбПУ, Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: terpiczkij@gmail.com*

Традиционно для эффективной генерации второй оптической гармоники (ГВГ) используются кристаллы, не имеющие центра симметрии, как, например, широко используемый ниобат лития ( $\text{LiNbO}_3$ ). Стеклообразные материалы в силу их центральной симметрии не проявляют нелинейных свойств, определяемых четными членами разложения поляризации по полю, в частности, в них отсутствует ГВГ. При этом стекла достаточно дешевы, обладают низкими оптическими потерями, на их основе легко создать широкий спектр оптических элементов.

К настоящему времени продемонстрировано несколько подходов, обеспечивающих локальное снятие центральной симметрии силикатных стекол для реализации ГВГ. Одним из них является поляризация стекла электронным пучком, первые сообщения о которой появились в конце 20 века. При облучении стекла электронами с энергией в несколько десятков киловольт они «захватываются» стеклом и формируют «замороженный» локальный электрический заряд. Статическое электрическое поле этого заряда нарушает изотропию стекла и позволяет получить ГВГ в облученной области.

В настоящей работе была реализована ГВГ в баритовом флинте, марка стекла БФ-16. Стекло облучалось электронным пучком с энергией 100 кэВ в установке электронной литографии, доза облучения  $8 \text{ мкКл/см}^2$ , диаметр пучка 50 нм. При облучении был сформированы рисунки, представляющие собой участки с набором одинаковых параллельных полос. Ширина каждого участка с полосами составляла 1 мм. Ширины полос составляли: 2, 4, 8, 16 и 32 мкм с такими же промежутками между ними. Для исследования ГВГ использовался пикосекундный лазер с длиной волны 1064 нм. Лазерный пучок падал на поверхность стекла по нормали. Измеренные диаграммы направленности продемонстрировали наличие нескольких интерференционных пиков на длине волны 532 нм (ВГ).

# Структура и свойства дихалькогенидов циркония, интеркалированных железом

Титов А.А.<sup>1</sup>, Михайлов М.А.<sup>2</sup>, Дьячков Е.Г.<sup>1</sup>

1 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - УрФУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: a.a.titov@mail.ru

Внедрение железа в межслоевое пространство слоистых дихалькогенидов переходных металлов (СДПМ) вызывает интерес [1,2,3], поскольку в системах  $Fe_xTiX_2$  ( $X = S, Se, Te$ ) обнаружена ретроградная растворимость и сжатие решётки в направлении перпендикулярном слоям с ростом концентрации железа. Изучение и использование температурной зависимости предельного содержания железа в СДПМ даёт возможность получать кластеры выделившегося железа контролируемого размера. Из систем  $Fe_xTiX_2$  наиболее изучена система  $Fe_xTiSe_2$ . Диселенид титана является металлом с очень малым количеством электронов на уровне Ферми. Интересным представляется исследование кластеров железа в решётке диэлектрика, например  $ZrS_2$ .

Поликристаллические образцы исследуемых систем синтезируются в вакуумированных кварцевых ампулах в два этапа. На первом этапе в порошок СДПМ впрессовываются гранулы железа, прессовка отжигается в вакууме. На втором этапе проводится гомогенизация: прессовка охлаждается в вакууме до комнатной температуры, перетирается в агатовой ступке, снова прессуется и отжигается в вакууме повторно. Полученные образцы аттестованы методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima в ЦКП "Урал-М" (Института металлургии УрО РАН).

Для получения кластеров железа в работе исследуется температурная зависимость растворимости железа в  $ZrX_2$ . Приводятся и обсуждаются зависимости свойств и кристаллической структуры  $Fe_xZrX_2$  от содержания железа в дихалькогенидах циркония.

## Литература

1. Arnaud Y., Chevreton M., Ahouandjinou A., Danot M. and Rouxel J. *J. Solid State Chem.*, 1976, 18, 9
2. Calvarin G., Gavarrri J. R., Buhannic M. A., Colombet P. and Danot M. *Rev. Phys. Appl.*, 1987, 22, 1131
3. Danot M., Brec R., Negishi H., Ohara S., Koyano M., Inoue M., Sakakibara T. and Goto T. *J. Phys. Soc. Japan*, 1988, 57, 4083.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-20029).

## Синтез, кристаллическая структура и свойства $Ti_xZr_{1-x}Se_2$

Титов А.А., Меренцов А.И., Титов А.Н.

ИФМ УрО РАН, Россия, 620990, Екатеринбург, С.Ковалевской 18

e-mail: a.a.titov@mail.ru

Слоистые дихалькогениды переходных металлов (СДПМ) вызывают интерес возможностью их интеркаляции. Кроме интеркаляции, возможностью контролируемой настройки свойств является модификация интеркалируемого СДПМ, а именно замещения по подрешётке халькогена и переходного металла. Диселенид титана является металлом с низкой плотностью состояний на уровне Ферми, диселенид циркония – полупроводник с шириной запрещённой зоны 0,9 эВ. В настоящей работе изучается влияние изовалентного замещения титана на цирконий в диселениде титана на кристаллическую структуру и транспортные свойства твёрдых растворов замещения  $Ti_xZr_{1-x}Se_2$ .

Нами был выполнен твердофазный синтез при температуре 1000 °С образцов системы  $Ti_xZr_{1-x}Se_2$  в два этапа. На первом этапе из элементов были синтезированы керамические диселенид титана и диселенид циркония. На втором этапе  $TiSe_2$  и  $ZrSe_2$  смешивались в стехиометрических пропорциях, прессовались и отжигались в вакууме при 1000 °С. Для получения однородного твёрдого раствора  $Ti_xZr_{1-x}Se_2$  производился дополнительный гомогенизирующий отжиг. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов исследовались при комнатной температуре методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 Maxima в ЦКП "Урал-М" (Института металлургии УрО РАН). Методом газотранспортных реакций получены монокристаллы  $Ti_xZr_{1-x}Se_2$ , их химический состав аттестован сканирующим электронным микроскопом QUANTA 200 Pegasus в институте физики Металлов УрО РАН.

Установлено, что используемый нами метод синтеза приводит к получению однофазных образцов, симметрия которых совпадает с симметрией прекурсоров. Обнаружено, что проведение двух гомогенизирующих отжигов вместо одного приводит к нежелательной реакции циркония со стенками кварцевой ампулы. Диселенид титана и диселенид циркония имеют взаимную неограниченную растворимость и образуют непрерывный ряд твёрдых растворов замещения. Зависимость параметров элементарной ячейки от содержания титана подчиняется закону Vegarda во всём диапазоне растворимости ( $0 < x < 1$ ). На монокристаллах измерены температурные зависимости проводимости, они приводятся и обсуждаются в работе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-20136).*

# Электрические и магнитные свойства слоистого сегнетоэлектрика $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$

Титов А.Н., Постников М.С., Меренцов А.И., Шкварин А.С.

*ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*e-mail: antitov@mail.ru*

Последние годы интерес к слоистым мультиферроикам возрастает в геометрической прогрессии из-за их свойств, интересных как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения. Одним из таких соединений является  $\text{CuCrSe}_2$ , который можно рассматривать как интеркалатное соединение, в котором атомы Cu заполняют межслоевое пространство в решетке  $\text{CrSe}_2$  и занимают тетра-координированные атомами селена позиции. Электрическое и магнитное упорядочения приводят к смене пространственной группы  $R\bar{3}m$  на  $R3m$ . Атомы хрома упорядочены антиферромагнитно, однако из-за симметрии третьего порядка возникают фрустрации, обеспечивающие ферромагнитное состояние. Идея магнитного разбавления подрешетки хрома для усиления ферромагнитного вклада давно витала в воздухе. Однако, до сих пор такое разбавление приводило к изменению координации меди и потере нецентросимметричности кристаллической структуры. Наш подход, основанный на замещении хрома цирконием исходит из близости потенциалов ионизации  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ , позволяя сохранить природу химической связи и, следовательно, характер распределения меди.

Успешное замещение оказалось возможно в пределах  $x = 0 - 0,2$  для  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2$ . При этом, как и ожидалось, замещение усиливает ферромагнитный вклад в магнитную восприимчивость. Неожиданным оказалось резкое возрастание сопротивления при увеличении содержания циркония до  $x = 0,1$  с последующим снижением при сохранении активационной температурной зависимости проводимости. Анализ фотоэмиссионных спектров внутренних  $\text{Cr}3d$ ,  $\text{Se}3d$  и  $\text{Zr}4d$  уровней показал, что цирконий является глубокой акцепторной примесью.

На вольт-амперных зависимостях наблюдаются петли гистерезиса, указывающие на наличие сегнетоэлектрического упорядочения. Температура упорядочения зависит от  $x$ , достигая при  $x = 0,1$  комнатной температуры. Немонотонная концентрационная зависимость сопротивления связана, по нашему мнению, с формированием примесной зоны при  $x > 0,1$ .

Таким образом, замещение хрома цирконием позволяет повысить температуру сегнетоэлектрического упорядочения, сохраняя тетраэдрическую координацию меди. Это показывает, что представления о том, что ключевым параметром, определяющим координацию интеркаланта является потенциал ионизации атомов металла решетки-хозяина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-13-00361).*

## Новый простой в получении магнитно-удаляемый фотокатализатор на основе наночастиц типа «ядро-оболочка» состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$

Ткаченко Д.С., Желтова В.В., Мешина К.И., Воронцов-Вельяминов П.Н., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.  
Санкт-Петербургский государственный университет, 199034, Россия, Санкт-Петербург,  
Университетская набережная, д. 7–9  
e-mail: dmitry.tka12@gmail.com

Загрязнение сточных вод циклическими органическими загрязнителями является одной из наиболее острых экологических проблем современности. Используемые в настоящее время методы очистки часто неэффективны для удаления красителей и антибиотиков, в связи с чем ведётся поиск и разработка новых технологий их разложения. Одним из перспективных методов является использование полупроводниковых наноматериалов — фотокатализаторов, которые под действием излучения генерируют электроны и дырки, которые далее взаимодействуют с компонентами реакционной среды и образуют активные формы кислорода. Однако применение фотокатализаторов сопряжено с двумя проблемами — быстрой рекомбинацией образующихся носителей заряда и сложностью отделения материала от очищаемой среды. Для их решения нами предлагается использовать гетероструктуры состава «магнитное ядро — оболочка».

Разработана простая методика получения наночастиц состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$  методом осаждения в мягких условиях, основанная на варьировании порядка введения реагентов и температуры синтеза. Синтезирована серия образцов, которая впоследствии была охарактеризована методами порошковой рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, ПЭМ, АЭС-ИСП, РФЭС, спектроскопии отражения и поглощения, Мёссбауэровской и КР-спектроскопии. На основании исследований с использованием комплекса методов было установлено, что структура наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$  может быть представлена как последовательность слоёв, включающая магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), гётит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) и оксид цинка в ориентации [0001] ( $\text{ZnO}$ ). Эта последовательность слоёв обеспечивает плавный переход от  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ядра к  $\text{ZnO}$  оболочке. Изменение промежуточного слоя при образовании оболочки происходит за счёт двух процессов — давлением оболочки на ядро во время её кристаллизации и кристаллизацией ядра в условиях синтеза.

Фотокаталитическое разложение устойчивого к деградации красителя нафтолового зелёного в присутствии наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$  достигло 77 % через 60 минут под воздействием УФ-излучения. Отделение фотокатализатора с помощью магнита показало такой же результат, как и при центрифугировании, что позволяет легко выделить материал из очищаемых водных ресурсов. Фотокаталитическая активность материала вызвана тем, что широкозонный слой  $\text{ZnO}$  на поверхности узкозонного  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  обеспечивает разделение зарядов и подавляет рекомбинацию электронов и дырок, что подтверждено изучением фототока образцов. Масс-спектры подтвердили образование продуктов разложения под воздействием УФ-излучения в присутствии фотокатализатора. Нетоксичность материала продемонстрирована в тестах на выживаемость инфузорий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект №23-23-00220. Автор благодарит ресурсные центры «РДМИ», «МАСВ», «Нанотехнологии», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники», «ФМИП», «ОЛМИВ», «ИТКН» Научного парка СПбГУ.*

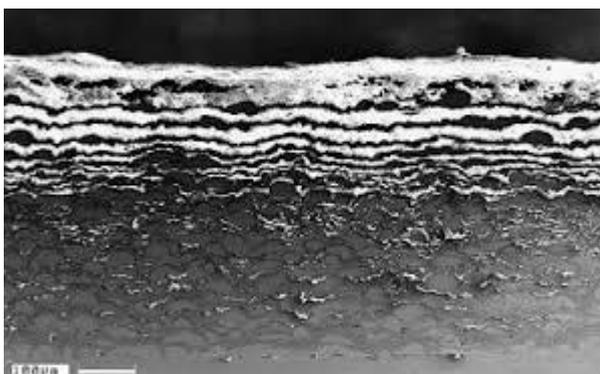
## Плазмонапыленное металломатричное композитное покрытие

Трифонов Г.И.

*ВУНЦ ВВС "ВВА", Воронеж, Россия*

*e-mail: grishakip@yandex.ru*

В работе представлены результаты исследования по получению нового состава материала для плазменного напыления композитных покрытий на изношенные поверхности деталей техники. Проведен анализ по подбору матрицы и наполнителя дисперсно-наполненного композита для напыления на детали из конструкционной легированной хромистой стали 45. На основе проведенного анализа реализован многофакторный эксперимент на образцах толщиной 20 мм и шириной 75 мм. Выделены и назначены основные технологические режимы, в рамках которых производился подбор состава материала для плазменного напыления. Теоретически обоснован и экспериментально доказан состав материала для плазменного напыления металломатричного композита: карбид титана фракцией 63-80 мкм (73,6 мкм) – 23,5 %; порошок ПР-НХ17СР4 фракцией 40-64 мкм – 76,5%. Представлены результаты металлографического анализа исследуемого покрытия, а также данные по прочности сцепления покрытия с основой, твердости и износостойкости. Сделаны выводы о перспективах использования разработанного состава материала для плазменного напыления в промышленности.



**Рисунок 1.** Поперечный шлиф металломатричного композита, полученного из материала напыления 76,5% ПР-НХ17СР4+23,5% TiC

### Литература

1. Тушинский Л.И. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий / Л.И. Тушинский, А.В. Плохов, А.О. Токарев, В.И. Сиднеев // М.: Мир, 2004. 384 с.
2. Патент № 2797988 С1 Российская Федерация, МПК С22С 32/00, С23С 4/10. Порошкообразный материал для плазменного напыления композитных покрытий: № 2022108222: заявл. 28.03.2022: опубл. 13.06.2023 / Г.И. Трифонов, С.Ю. Жачкин, Н.А. Пеньков; заявитель ФГКВ ОУ ВО «ВУНЦ ВВС «ВВА».
3. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский // Издание второе, переработанное и дополненное. М.: Наука, 1976. 279 с.

*Автор благодарит ФГБОУ ВО Воронежский ГАУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов, в частности д.т.н., профессора Жачкина С.Ю.*

## Изучение стабильности структуры металломатричных композитов “высокоэнтропийный сплав / частицы карбидов”

Бодров Е.Г., Трофимов Е.А., Зайцева О.В., Живулин Д.Е., Судариков М.В.,  
Литвинюк К.С., Михайлов Д.В., Самодурова М.Н.

ЮУрГУ(НИУ)

e-mail: trofmovea@susu.ru

Изучение процессов образования и стабилизации, а также свойств композиционных материалов на базе фаз с многокомпонентной основой (высокоэнтропийных фаз), разработка новых систем такого рода и определение свойств образцов исследуемых систем для установления возможности их использования в качестве конструкционных материалов и покрытий является одной из актуальных задач современного материаловедения.

В рамках работ, направленных на создание на основе систем Al-Co-Ni-Fe-Cr-W-C, Mn-Co-Ni-Fe-Cr-W-C, Co-Ni-Fe-Cr-W-C новых композиционных материалов для наплавки, сочетающих высокоэнтропийную матрицу с эндогенными упрочняющими частицами карбидов, выполнены теоретические и экспериментальные исследования ряда составов, относящихся к этим системам.

В процессе выполнения работ использованы современные методики выполнения термодинамического моделирования, реализованные в современном специализированном программном обеспечении (FactSage 8.0 и Thermo-Calc 2023b). В ходе исследования были использованы как традиционные методы равновесной термодинамики, на использовании которых основан подход CALPHAD, так и модель неравновесной кристаллизации расплавов (различные варианты модели Шейла), которая позволяет более корректно описать процесс реальной кристаллизации металлов. Полученная в ходе моделирования информация позволила сделать выводы о процессах, происходящих в ходе выплавки и кристаллизации металла, а также о процессах, которые могут происходить в процессе эксплуатации разрабатываемых материалов при повышенных температурах.

Выплавка образцов сплавов проводилась в корундовых тиглях в вакуумной лабораторной печи с графитовыми нагревателями. Полученный металл (большая его часть) подверглась термообработке/гомогенизации в той же печи при температурах 400, 600, 800, 1000 °C в течение 5 часов.

Полученные образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, EDS и XRD (что позволило подтвердить их состав, а также узнать их структуру). Также изучались стабильность их фазового состава и жаростойкость.

Экспериментальное исследование стабильности исследуемых образцов проводилось с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в интервалах температур 20-1100 °C, как в атмосфере аргона, так и в атмосфере, содержащей кислород и азот. Для большинства изученных составов фазовые превращения используемым методом не фиксируются. В одном из образцов, принадлежащих системе Al-Co-Ni-Fe-Cr-W-C при температурах порядка 600 °C происходит превращение BCC ↔ FCC.

Экспериментальное исследование жаростойкости методом термического анализа с помощью дериватографа Q-1500 D показало высокую устойчивость изученных образцов к окислению при температурах ниже 900–1000 °C.

Результаты термического анализа сопоставлены с результатами термодинамического моделирования изученных систем.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, номер проекта (номер договора) № 075-15-2022-1243.*

## Влияние индивидуальных легирующих добавок на плотность и магнитные свойства изотропных Fe-Cr-Co сплавов со средним и высоким содержанием кобальта

Устюхин А.С.<sup>1</sup>, Шустов В.С.<sup>1</sup>, Зеленский В.А.<sup>1</sup>, Шибакова Н.С.<sup>1,2</sup>

*1 - ИМЕТ РАН, Россия, 119334, Москва, Ленинский пр., 49*

*2 - ИСМАН, Россия, 142432, Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, 8*

*e-mail: fcbneo@yandex.ru*

Магнитотвердые Fe-Cr-Co сплавы в настоящее время привлекают заметное внимание исследователей, ведется разработка новых подходов их получения на основе технологии порошковой металлургии. В настоящей работе было исследовано влияние легирующих добавок Mo, V и Ti в количестве 2 масс. % на плотность и магнитные свойства изотропных порошковых сплавов Fe-28Cr-15Co и Fe-32Cr-22Co (масс. %).

Исходные образцы цилиндрической формы массой 20 г получали путем смешивания элементных порошков в турбулентном смесителе, холодного прессования и спекания в вакууме ниже  $10^{-2}$  Па (время - 150 мин., температура - 1350 °С). Затем образцы закаливали в воде от температуры 1300 °С и проводили их термообработку на магнитные свойства, состоящую из изотермической выдержки при температуре в интервале 630 – 650 °С (время 40 мин.) и контролируемых охлаждений до 500 °С. Результаты измерения плотности образцов после спекания методом гидростатического взвешивания и магнитных свойств после термообработки представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Плотность и магнитные свойства изотропных сплавов Fe-28Cr-15Co и Fe-32Cr-22Co (для магнитных свойств указаны максимальные измеренные значения)

Сплав	Легирующее	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$B_r$ , Тл	$H_c$ , кА/м	$(BH)_{\max}$ , кДж/м <sup>3</sup>
Fe-28Cr-15Co	-	7,76 – 7,79	0,87	36,9	11,9
	2% Mo	7,78 – 7,8	0,86	40,8	12,3
	2% Ti	7,42 – 7,48	0,8	41,1	11,1
	2% V	7,61 – 7,7	0,82	35,2	10,5
Fe-32Cr-22Co	-	7,84 – 7,88	0,88	51,9	15,1
	2% Mo	7,89 – 7,92	0,89	63,6	19,3
	2% Ti	7,53 – 7,59	0,79	57,2	14,5
	2% V	7,79 – 7,84	0,84	48,4	12,6

Измерения плотности показали, что все образцы сплава Fe-32Cr-22Co имеют не только более высокие абсолютные значения, но и более высокую относительную плотность ( $\rho_{\text{отн}}$ ) по принципу аддитивности. Для нелегированного сплава Fe-32Cr-22Co, а также при добавлении Mo и V у образцов  $\rho_{\text{отн}}$  зачастую превышает 99%. Легирующее 2% Ti увеличивает пористость, а значения  $\rho_{\text{отн}}$  составляют 96 – 97 %. Согласно измерениям магнитных свойств легирующее V снижает их общий уровень, несмотря на высокие значения  $\rho$ . Легирующее Ti снижает  $B_r$ , однако может заметно повышать  $H_c$ , при определенных режимах термообработки. Легирующее Mo позволяет добиться самых высоких значений  $H_c$  и  $(BH)_{\max}$ , особенно на сплаве Fe-32Cr-22Co с высоким содержанием Co. Полученные значения  $H_c = 63,6$  кА/м и  $(BH)_{\max} = 19,3$  кДж/м<sup>3</sup> являются одними из самых высоких для категории изотропных Fe-Cr-Co сплавов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, Проект № 24-29-00323.*

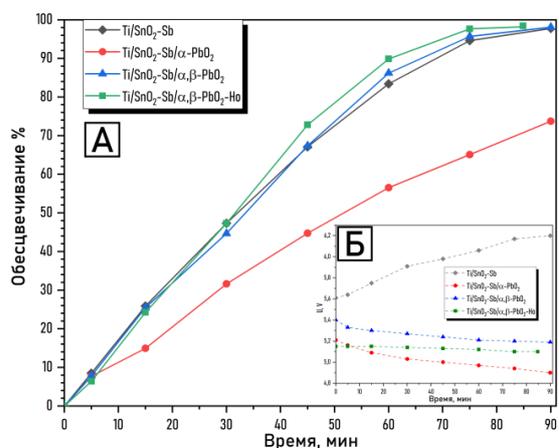
# Электрокаталитическое разложение метиленового-синего Нодопированными электродами

Фадеев В.В., Корина Е.А., Большаков О.И.

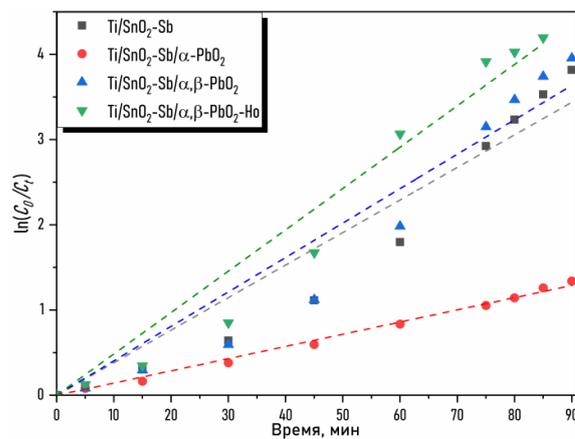
ЮУрГУ (НИУ), Челябинск, Россия

e-mail: fadeevvv@susu.ru

Сравнительный анализ эффективности обесцвечивания органического красителя метиленового-синего (далее МС) с концентрацией 20 мг/л на различных электродах представлен на **рисунке 1 А**. Исследования проводили при 25 °С, расстоянии между электродами 20 мм, плотности подаваемого тока 10 мА/см<sup>2</sup>, начальном рН 6. Были приведены кривые напряжения от времени различных электродов в процессе электроокисления МС, **рисунк 11 Б**. Все электроды, за исключением Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, обладали стабильным, постепенно снижающимся напряжением в ходе уменьшения сопротивления между раствором электролита и электродом. Экспоненциальный профиль кривых обесцвечивания молекулы красителя МС в зависимости от времени электроокисления на всех типах электродов, **рисунк 2**, хорошо согласуется с кинетикой псевдо-первого порядка. Результаты кинетических параметров различных электродов сведены в **таблицу 1**. Эффективность электрода Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb после нанесения электроосаждением слоя α-PbO<sub>2</sub> ухудшилась, однако после нанесения последующего слоя β-PbO<sub>2</sub> с образованием композита α и β формы, эффективность электрода возросла. Наиболее эффективным для разложения красителя МС оказался электрод, электроактивный слой которого модифицирован редкоземельным элементом Ho, эффективность электрода возросла в 1.2 раза по сравнению с немодифицированным слоем β-PbO<sub>2</sub>.



**Рисунок 1.** Эффективность обесцвечивания МС (А) и напряжения от времени (В) на различных электродах



**Рисунок 2.** График зависимости  $\ln(C_0/C_t)$  от времени обесцвечивания МС на различных электродах

**Таблица 1.** Кинетические параметры псевдо-первого порядка в процессе электроокисления молекулы красителя МС на различных электродах

Электрод	$K_{\text{каж.}}$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	Обесцвеч., %
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb	0.0382	0.98	97.8
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb/α-PbO <sub>2</sub>	0.0143	0.99	73.7
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb/α,β-PbO <sub>2</sub>	0.0404	0.98	98.1
Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb/α,β-PbO <sub>2</sub> -Ho	0.0485	0.99	98.5

# Влияние гранулометрического состава на пористость графитовых матриц для силицирования

Филиппова М.С., Грицкевич М.Д., Грачева А.В., Чеботарев С.Н.  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: [filippovams@my.msu.ru](mailto:filippovams@my.msu.ru)

Силицирование графита – один из основных способов получения карбида кремния, широко используемого в различных отраслях промышленности и энергетики ввиду его высокой механической прочности, химической инертности и устойчивостью к радиационному воздействию. Гранулометрический состав – один из факторов, влияющих на размер пор и их количество, поэтому были взяты следующие три фракции: 63-100мкм, 100-250 мкм, 250-315 мкм, в следующих масс. соотношениях: №1 50/25/25%, №2 25/50/25%, №3 25/25/50%, №4 33/33/33%.

К каждой из смесей искусственного графита соответствующих гранулометрических составов добавлялось по 20 % (масс.) связующего компонента – пульвербакелита. Органическое связующее, сгорая в процессе карбонизации, модифицируется в сажу – аморфный углерод. Это превращение подтверждается методами электронно-сканирующей микроскопии и методом рамановской спектроскопии.

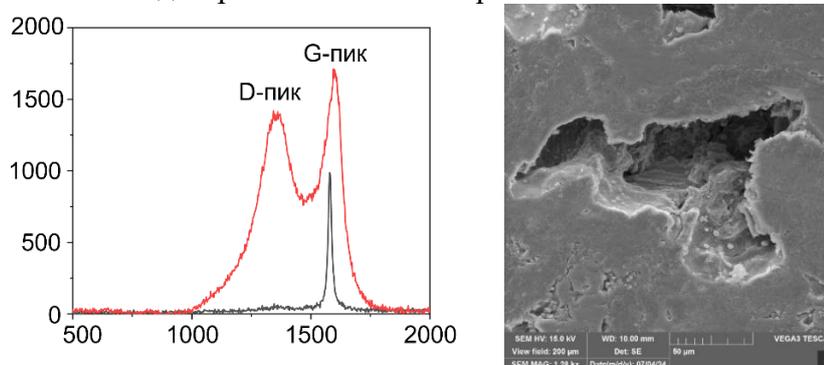


Рисунок 1. Спектр КРС

Оптическая микроскопия является экспресс-методом анализа, имеющим низкую точность, но позволяющим оценить равномерность распределения пор, а также рассчитать поверхностную пористость. С помощью сканирующего электронного микроскопа определялись размеры пор в образце. Для определения объемной пористости, образцы замерялись методом газонасыщения.

Таблица 1. Результаты значений пористости и размера пор.

№ гран.состава	Поверхностная пористость, %	Объемная пористость, %	Размер пор, мкм
1	10,63	46,13	36,81
2	19,77	45,82	50,36
3	18,19	45,26	46,96
4	12,54	48,81	34,24

Таким образом, гранулометрический состав не влияет на процент объемной пористости, а определяет размер пор.

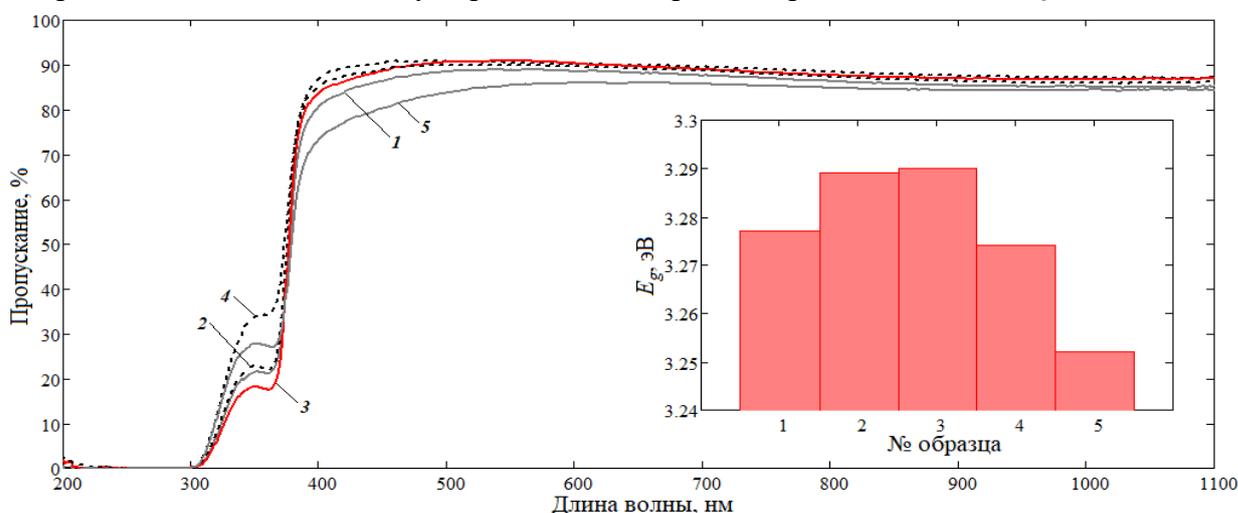
## Литература

- Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы: Учебное пособие / Г.Г. Гнесин. – Москва: Металлургия, 1977.-217 с.
- Yurkov A., Malakho A., Avdeev V. Ceram. Int., 43 (2017), pp. 4241-4245.

# Оптические характеристики пленок оксида цинка, синтезированных на основе комбинированных золь-гель систем

Филиппов И.А., Карманов А.А., Якушова Н.Д., Пронин И.А.  
ФГБОУ ВО "Пензенский государственный университет", Пенза, Россия  
e-mail: starosta07km1@mail.ru

В последние годы значительные интерес вызывают исследования, посвященные разработке новых методов и подходов наноструктурной инженерии металлооксидов, обеспечивающих оптимизацию структуры материала для конкретного практического приложения, например для решения задачи селективного детектирования газов [1]. Целью настоящей работы является исследование оптических характеристик пленок ZnO, синтезированных на основе комбинированных золь-гель систем, полученных путем смешения пленкообразующих золь с различным временем созревания [2]. На рисунке 1 представлены оптические спектры пропускания исследуемых образцов, на основании которых с помощью метода Тауца рассчитана ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ).



**Рисунок 1.** Оптические характеристики тонких пленок ZnO, синтезированных на основе комбинированных золь-гель с различным временем созревания: 1 – 1 ч; 2 – 1 ч +24 ч в объемном соотношении 2:1; 3 – 1 ч +24 ч в объемном соотношении 1:1; 4 – 1 ч +24 ч в объемном соотношении 1:2; 5 – 24 ч

Анализ представленных спектров показывает, что анализируемые тонкие пленки ZnO обладают высокими значениями пропускания излучения в широком спектральном диапазоне. Увеличение времени созревания пленкообразующего золь приводит к заметному уменьшению коэффициента пропускания и  $E_g$  материала (вставка к рисунку 1) [3]. Для пленок оксида цинка, полученных на основе комбинированных золь-гель систем, характерны более высокие значения ширины запрещенной зоны (до  $\approx 3.29$  эВ для образца № 3), что коррелирует с новым типом иерархической структуры материала [2].

## Литература

1. Bhati V. S., Hojamberdiev M., Kumar M. *Energy Rep.*, 2020, 6, 46.
2. Карманов А.А., Сухов И.В., Якушова Н.Д. и др. *НМСТ*, 2024, 26(2), 96.
3. Li J., Yang D., Zhu X. *Aip Advances*, 2017, 42(10), 4299.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-01280, <https://rscf.ru/project/23-79-01280/>.

# Структурное и магнитное упорядочение в интерметаллидах $\text{Fe}_6(\text{Ge},\text{Ga})_5$

Халания Р.А.<sup>1</sup>, Верченко В.Ю.<sup>1</sup>, Зонов Е.М.<sup>2</sup>, Соболев А.В.<sup>1</sup>, Пресняков И.А.<sup>1</sup>,  
Шевельков А.В.<sup>1</sup>

1 - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

2 - Факультет информационных технологий, Московский финансово-промышленный университет «Синергия», Россия, 125190, Москва, Ленинградский пр., д. 80, к. Е  
e-mail: khalaniya@inorg.chem.msu.ru

Интерметаллиды, образованные переходными металлами и *p*-элементами, занимают особое место в химии интерметаллических соединений. Взаимодействие *s,p*-орбиталей элемента главной подгруппы и *d*-орбиталей переходного металла приводит к сильному ковалентному связыванию между этими элементами, что отражается в уникальном строении и физических свойствах соединений. С точки зрения магнитных свойств особый интерес представляют германиды и галлиды железа, которые демонстрируют разнообразные магнитные свойства от магнитострикции [1] до неколлинеарного магнетизма скирмионного типа [2]. Наличие изоструктурных соединений  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  позволяет детально исследовать влияние *p*-элемента на строение и магнитные свойства подобных интерметаллидов. В настоящей работе были подробно охарактеризованы данные соединения с точки зрения кристаллического строения и магнитных свойств, а также впервые получены и аналогично охарактеризованы их производные общего состава  $\text{Fe}_6(\text{Ge}_{1-x}\text{Ga}_x)_5$ :  $\tau_1$  ( $x = 0.6-0.9$ ) и  $\tau_2$  ( $x = 0.3-0.6$ ).

Первый твердый раствор  $\tau_1$  образуется при высоком содержании галлия и имеет орторомбическую структуру типа  $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ , отличную от моноклинных структур исходных бинарных фаз  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$ . При меньшем содержании Ga образуется фаза протяженного состава  $\tau_2$ , которая кристаллизуется в моноклинной сингонии, однако параметр *a* превышает в два раза таковой для бинарных фаз. Несмотря на структурные различия, все полученные соединения имеют общие структурные мотивы с наличием слоев, богатых Fe, и слоев, богатых *p*-элементом, где чередуются двух- или четырехатомные фрагменты или бесконечные цепочки из атомов Fe и *p*-элементов в зависимости от соединения.

Измерения магнитных свойств полученных образцов показали, что  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  являются ферромагнетиками с  $T_C = 470-760$  К, тогда как  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  демонстрирует сложное антиферромагнитное упорядочение с наличием двух фазовых переходов. При увеличении содержания Ga происходит постепенный рост температуры Кюри и магнитного момента. Вблизи температур Кюри соединений произвели измерения магнетокалорических свойств. Максимальное изменение магнитной энтропии  $|\Delta S_M|$  составило 1.5-2.5 Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Полученные значения относительной охлаждающей способности *RCP* (180-250 Дж/кг) сопоставимы со значениями *RCP* других магнетокалорических материалов на основе железа (100-500 Дж/кг) [3].

## Литература

1. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle M. *J. of Mater. Sci.*, 2007, 42, 9582-9594.
2. Bocarsly J.D., Need R.F., Seshadri R., Wilson S.D. *Phys. Rev. B*, 2018, 97(10), 100404.
3. Chaudhary V., Chen X., Ramanujan R.V. *Prog. Mater. Sci.* 2019, 100, 64–98.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00006.

## Осаждение из газовой фазы, структура и ферримагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Хафизов А.А.<sup>1</sup>, Маркелова М.Н.<sup>1</sup>, Гу Ж.<sup>1</sup>, Волков Д.А.<sup>2,3</sup>, Габриелян Д.А.<sup>2,3</sup>,  
Сафин А.Р.<sup>2,3</sup>, Амеличев В.А.<sup>4</sup>, Васильев А.Л.<sup>5</sup>, Кауль А.Р.<sup>1</sup>

1 - МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, 1

2 - Институт радиотехники и электроники имени В.А.Котельникова, 125009, Москва,  
Моховая, 11к7

3 - Научный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Москва, Красноказарменная, 14

4 - ООО «С-Инновации», 117246, Москва, Научный проезд, 20–2

5 - НИЦ «Курчатовский Институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, 1

e-mail: [abduvosithafizov220@gmail.com](mailto:abduvosithafizov220@gmail.com)

Для создания устройств спинтроники необходимы пленки гранатов с узкой полосой ферримагнитного резонанса (ФМР). Для некоторых составов феррогранатов линия ФМР составляет единицы эрстед (например, для  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), тогда как для других составов линия уширяется. В то же время среди гранатов редкоземельных элементов имеются составы, обладающие большой намагниченностью насыщения (например,  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), что также благоприятно для работы спиновых устройств. Возможность получения тонких пленок  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  с узкой линией ФМР стала бы значительным достижением на пути расширения арсенала материалов спинтроники, однако для этого необходимо понять природу уширения линии ФМР, которая до сих пор не вполне известна.

В работе впервые показано, что методом химического осаждения из газовой фазы с использованием металлорганических прекурсоров (МОСVD) можно получать эпитаксиальные пленки  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  толщиной 30 нм, демонстрирующие ферримагнитный резонанс. Выявлены ключевые факторы, влияющие на ширину линии ФМР - рассогласование параметров элементарных ячеек пленки и подложки, ориентация подложки в плоскости роста, толщина пленки и температура осаждения, что позволило получить пленки  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  с узкой резонансной полосой ФМР (20 Э). Показано образование антиструктурных дефектов  $[\text{Lu}^{3+}\text{Fe}^{3+}]_{\text{VI}}$  в пленках гранатов, рассчитана их концентрация в октаэдрических позициях граната  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , равная ~20%. Выявлена концентрационная гетерогенность пленок  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  на наноуровне, возникающая вследствие образования антиструктурных дефектов.

*Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.*

## Состав и свойства пленок, получаемых методом плазмохимического осаждения из смеси гексаметилдисилана и аммиака

Ермакова Е.Н., Хижняк Е.А., Шаяпов В.Р., Косинова М.Л.  
ИИХ СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 3  
e-mail: khizhnyak@niic.nsc.ru

Тонкие пленки карбонитрида кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  обладают уникальным набором функциональных свойств, позволяющих применять их в качестве защитных покрытий в солнечных батареях, барьерных слоев в технологии сверхбольших интегральных схем, диэлектрических плёнок, биомедицинских покрытий. Важной особенностью пленок переменного состава  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  является то, что их свойства (диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, ширина запрещенной зоны) можно варьировать в широких пределах, меняя условия процесса осаждения. Пленки карбонитрида кремния могут быть получены различными химическими и физическими методами, включая химическое осаждение из газовой фазы. Один из наиболее перспективных способов получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  – химическое осаждение из газовой фазы с активацией плазмой (PECVD). В процессах PECVD может применяться низкая температура синтеза, а составом пленок можно управлять путем введения в реактор дополнительных газов. В качестве исходных веществ для получения пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  могут применяться кремнийорганические соединения, например, гексаметилдисилан  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$  (ГМДС), молекула которого имеет слабую связь Si–Si, влияющую на механизм роста пленок. Целью данной работы является изучение физико-химических свойств пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ , осажденных методом PECVD из смеси ГМДС и аммиака при варьировании мощности ВЧ-разряда. Остаточное давление после откачки реактора составляло  $2.5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. Парциальное давление ГМДС при синтезах составляло  $1.5 \times 10^{-2}$  мм рт. ст., аммиака  $6 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. Температура осаждения задавалась на уровне  $300^\circ\text{C}$ . Мощность генератора плазмы ВЧ-разряда (13.56 МГц) варьировалась в диапазоне 10–80 Вт. Состав газовой фазы исследовался методом оптической эмиссионной спектроскопии с применением актинометрического метода для оценки изменения концентрации частиц при изменении мощности ВЧ-разряда. Состав и свойства пленок исследованы с использованием комплекса физико-химических методов: энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии, наноиндентирования, эллипсометрии. Эмиссионная спектроскопия плазмы показывает рост концентрации атомов водорода по мере увеличения мощности ВЧ-разряда. Изменение мощности также сказывается на содержании водородсодержащих связей в пленке – при увеличении мощности оно существенно уменьшается. Скорость роста пленок имеет максимум при мощности 40 Вт. Мы связываем эти изменения с увеличением роли плазмохимического травления пленок атомарным водородом с образованием молекул  $\text{H}_2$  и, возможно, иных частиц, покидающих реактор. По данным ЭДС, РФЭС, ИК-спектроскопии отношение концентраций Si:C:N не изменяется заметно при увеличении мощности ВЧ-разряда. Увеличение мощности ВЧ-разряда сопровождается уплотнением пленок и снижением концентрации терминальных групп  $\text{CH}_3$  и, как следствие, ростом их показателя преломления, диэлектрической проницаемости и твердости.

*Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 23-79-00026, <https://rscf.ru/project/23-79-00026/> с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов», ИК СО РАН, Новосибирск.*

## Исследование антирадикальной активности арабиногалактан-стабилизированных наночастиц

Хитева Т.В., Зверева М.В.

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН  
e-mail: khitevatata2610@yandex.ru*

Внедрение наноматериалов в сферу биологии и медицины открыло множество возможностей для создания современных диагностических и терапевтических препаратов, в том числе антибактериальной, противоопухолевой и антирадикальной направленности. Тогда как сочетание нескольких ценных биологических активностей в одном препарате способно привести к качественному повышению эффективности его действия и снижению лекарственной нагрузки на организм. Среди наиболее исследованных наночастиц имеющих высокий потенциал практического использования в биомедицинских областях необходимо отметить наночастицы благородных металлов, в частности серебра ( $\text{Ag}^0\text{НЧ}$ ) и золота ( $\text{Au}^0\text{НЧ}$ ), а также элементных халькогенов - серы ( $\text{S}^0\text{НЧ}$ ) и теллура ( $\text{Te}^0\text{НЧ}$ ). В последнее время появилась информация о наличии у данных наночастиц выраженной антирадикальной активности, что наряду с их известными противомикробными, противогрибковыми, противовоспалительными и др. свойствами обуславливает перспективность разработки на их основе препаратов для коррекции целого ряда заболеваний растений и животных.

Целью данной работы является синтез и оценка антирадикальной активности водорастворимых арабиногалактан-стабилизированных наночастиц благородных металлов (Ag, Au) и элементных халькогенов (S, Te) фотоколориметрическими методиками. Синтез  $\text{Ag}^0\text{НЧ}$  и  $\text{Au}^0\text{НЧ}$  осуществлялся в результате восстановления ионов металла до нуль-валентного состояния с использованием АГ одновременно в качестве восстановителя и стабилизатора, формирующихся наночастиц имеющих размер 3-13 нм. Тогда как  $\text{S}^0\text{НЧ}$  и  $\text{Te}^0\text{НЧ}$  синтезированы в результате окисления в среде водного раствора АГ халькогенид-анионов предварительно сгенерированных по методике [1]. Наноразмерность частиц  $\text{S}^0$  и  $\text{Te}^0$  в данном случае также обеспечивалась сорбцией макромолекул АГ на поверхности сформированных наночастиц. С привлечением фотоколориметрического метода нами оценена антирадикальная активность полученных наночастиц, а также обнаружены концентрации необходимые для ингибирования 50 % радикалов в объеме анализируемой пробы, варьирующиеся в зависимости от типа наночастиц и их размера в интервале 0.02 до 3.6 мг/мл.

Таким образом, нами получен и охарактеризован ряд водорастворимых АГ-стабилизированных наночастиц  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Au}^0$ ,  $\text{S}^0$  и  $\text{Te}^0$  с выраженной антирадикальной активностью, обнаруженной в отношении модельных свободных радикалов АБТС<sup>+</sup> и ДФПГ.

### Литература:

1. Lesnichaya M., Gazizova A., Perfileva A., et al.: IET Nanobiotechnol. 2021, 15(7), 585-593.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-26-00140.*

# **La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> как катодный материал среднетемпературных твердооксидных топливных элементов: химическая совместимость, электротранспортные и электрохимические свойства**

**Цветкова Н.С., Иванов И.Л., Малышкин Д.А.**  
*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*  
*e-mail: nadezhda.tcvetkova@urfu.ru*

Понижение рабочей температуры твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) до интервала 500-800 °С является неотъемлемым условием для широкомасштабного применения данных устройств, сочетающих в себе экологичность и высокую эффективность работы. Одним из препятствий для снижения рабочей температуры ТОТЭ является подбор катодов с высокой электрохимической активностью к реакции восстановления кислорода в интервале средних температур, вследствие чего поиск подобных оксидных материалов является принципиальной и актуальной задачей исследователей. Настоящая работа посвящена разностороннему изучению представителя гомологического ряда фаз Раддлесдена-Поппера состава La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> как возможного катодного материала для среднетемпературных ТОТЭ.

Синтез оксида La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> проводили методом твердофазного взаимодействия при температуре 1000 °С на воздухе. Фазовый состав контролировали рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в Cu Kα – излучении.

Возможность протекания химического взаимодействия между La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> и твердыми электролитами Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub>, BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> + 1 масс. % NiO исследовали методом контактных отжигов порошкообразных смесей катодный материал – электролит (50:50 масс. %) в интервале температур 900–1000 °С на воздухе с последующим РФА. Уточнение структурных параметров оксидов проводили полнопрофильным анализом по методу Ритвелда в программе Rietica.

Взаимную катионную диффузию между оксидом La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> и твердыми электролитами Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, BaZr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-d</sub>, BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> + 1 масс. % NiO изучали методом отжига диффузионных пар. Исследуемые оксиды изготавливали в виде керамических образцов и закрепляли попарно [катодный материал | электролит] в установке с прижимным механизмом. Отжиг проводили при температуре 950 °С в течение 48 ч на воздухе. Микроструктуру и элементный состав на поперечном срезе диффузионных пар определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионной приставкой.

Общую электрическую проводимость оксида La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе в ячейке специальной конструкции в температурном интервале 30-1000 °С в воздушной атмосфере.

Измерение поляризационного сопротивления (ASR) оксида La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> в паре с твердыми электролитами Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> и BaCe<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.1</sub>Y<sub>0.1</sub>Yb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> + 1 масс. % NiO исследовали методом импедансной спектроскопии на приборе Z500-PX (Элинс, Россия) в интервале частот от 10 Гц до 0.5 МГц и температурном интервале 550–700 °С. Полученные результаты обрабатывали в среде программы ZView 2.0.

На основе полученных данных проведен сопоставительный анализ оксида La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> с наиболее изученными катодными материалами, сделаны выводы о возможности применения La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-d</sub> в качестве катода среднетемпературных ТОТЭ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гос. задания № 123031300049-8.*

# Фотоэлектрические характеристики диодов с барьером Шоттки на основе Pt/(100) $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

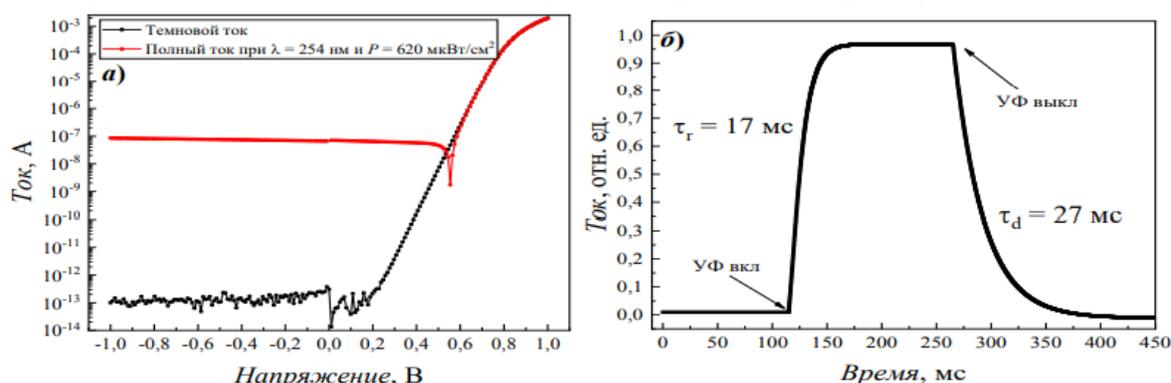
Цымбалов А.В., Алмаев А.В., Яковлев Н.Н.

Центр "ПТМ", Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия  
e-mail: zoldmine@gmail.com

На сегодняшний день ведутся бурные исследования Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что обусловлено привлекательными физико-химическими свойствами материала [1]. Разработка УФ детекторов на основе Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является наиболее привлекательным направлением [2].

В работе рассматриваются диоды с барьером Шоттки (ДБШ) на основе Pt/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Объемный кристалл оксида галлия (100) был выращен методом Чохральского в ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Темновой ток ДБШ имеет низкие значения, которые не превышают 300 фА при напряжении -1 В, воздействие излучения с длиной волны 254 нм приводит к росту тока до 84 нА (рис. 1а). Встроенное электрическое поле обуславливает быстрые времена отклика  $\tau_r$  и восстановления  $\tau_d$  структур, которые составляют 17 и 27 мс соответственно (рис. 1б). Рассмотренные ДБШ на основе Pt/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают внутренним усилением, что подтверждается высокими значениями фотоэлектрических характеристик (таб. 1).



**Рисунок 1.** Вольт-амперные характеристики ДБШ Pt/ $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и временной профиль тока (б) при воздействии излучения с  $\lambda = 254$  нм

**Таблица 1.** Фотоэлектрические характеристики ДБШ на основе  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при воздействии излучения 254 нм и напряжении -1 В

Структура	R, А/Вт	$D^*$ , смГц <sup>0.5</sup> Вт <sup>-1</sup>	$\eta$ , %	$\tau_r$ , мс	$\tau_d$ , мс
Pt/ $\beta$ -Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.4	$9.6 \times 10^{15}$	$1.2 \times 10^4$	17	27

## Литература

1. He Y., Zhao F., Huang B., Zhang T., Zhu H. *Materials*, 2024, 17(8), 1870.
2. Chen. X., Ren F., Gu S., Ye J. *Photonics Res.* 2019, 7(4), 381–415.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта по постановлению Правительства Российской Федерации № 220 от 09 апреля 2010 г. (Соглашение № 075-15-2022- 1132 от 01.07.2022 г.)

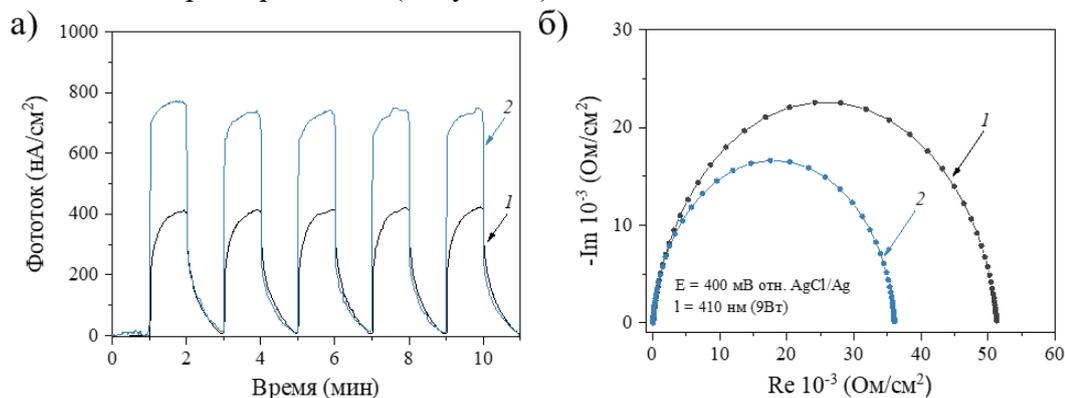
# Особенности формирования наноструктурированных порошков $\text{PrFeO}_3$ в присутствии $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и их фотоэлектродокаталитические свойства

Чебаненко М.И., Дмитриев Д.С.  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: m\_chebanenko@list.ru

В настоящее время использование технологии фотоэлектрохимического удаления органических загрязнений из водных сред является многообещающей стратегией, которая обеспечивается быстрой передачей фотогенерированных электронов за счет подачи напряжения на фотоанод. При этом материал фотоанода должен обладать высокой удельной площадью поверхности и пористостью, а также подходящей шириной запрещенной зоны. Прогресс в области нанотехнологий открывает новые перспективы для создания полупроводниковых каталитических материалов с развитой поверхностью и высокой электропроводностью. Однако большинство из них могут быть эффективны лишь при воздействии УФ-облучения, что сильно ограничивает их применяемость. Поэтому поиск безопасных и устойчивых электродных материалов, способных поглощать свет в видимом диапазоне, представляет актуальную задачу.

В данной работе впервые предлагается использование частиц ортоферрита празеодима ( $\text{PrFeO}_3$ ) для фотоэлектрохимической очистки фармацевтических сточных вод с использованием 4-аминоантипирин в качестве модельного загрязнителя.

Нанокристаллические порошки  $\text{PrFeO}_3$  были синтезированы методом растворного горения с использованием глицина в качестве топлива. С целью получения образцов с наиболее развитой поверхностью в реакционный раствор вводили 0, 20, 40, 60 и 80 масс. % графитоподобного нитрида углерода ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ). Показано, что  $\text{PrFeO}_3$ , полученный в присутствии 40 масс. %  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  обладает высокой пористостью, а также увеличенным значением удельной площади поверхности, что значительно сказывается на его функциональных характеристиках (Рисунок 1).



**Рисунок 1.** Результаты фотогальванического отклика и спектры импеданса в координатах Найквиста для  $\text{PrFeO}_3$ , полученного в присутствии 1-0%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  и 2-40%  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ .

С помощью метода фотогальванического отклика было установлено, что использование ортоферрита празеодима, полученного в присутствии  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , в качестве фотоанода, привело к двукратному увеличению значения фототока относительно  $\text{PrFeO}_3$ , полученного по стандартной методике, а результаты импедансной спектроскопии показали существенное снижение сопротивления переносу заряда при использовании данного материала в качестве анода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-23-00328.

# Определение влияния добавки ионного проводника со структурой флюорита $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ на функциональные свойства мембранного материала состава $\text{SrFe}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$

Черендина О.В., Шубникова Е.В., Брагина О.А., Арапова М.В., Хохлова М.О., Немудрый А.П.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: o.cherendina@g.nsu.ru*

**Введение.** В настоящее время в литературе представлены многочисленные исследования оксидов на основе ферритов стронция  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  с перовскитоподобной структурой, которые обладают высокими показателями смешанной кислород-электронной проводимости и 100% селективностью, что делает их перспективными материалами для применения в твердооксидных топливных элементах и каталитических мембранных реакторах. Однако, низкие значения кислородных потоков, а также отсутствие механической прочности и химической стабильности дают возможность поиска новых материалов на основе  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ . Ключевым подходом, согласно данным работы [], является создание композиционных двухфазных материалов типа «перовскит-флюорит». Главным отличием композитов двухфазного типа перовскит-флюорит, где одна фаза является смешанным проводником, а вторая-ионным, заключается в высокой фазовой и термической стабильности, а также механической прочности мембран на их основе.

**Эксперимент.** Композиты SFM5-GDC (10 масс. %, 20 масс. %, 35 масс. %) были получены методом Пекини и аттестованы методом рентгеновской дифракции. Измерения кислородной проницаемости были проведены на микротрубчатых мембранах, полученных из композитов SFM5-GDC методом фазовой инверсии. Высокотемпературные эксперименты по исследованию каталитической активности мембран в реакции окислительного дегидрирования этана проводились на воздухе и в  $\text{CO}_2$ -содержащей атмосфере.

**Результаты и обсуждение.** В данной работе получены зависимости потоков кислорода от температуры и парциального давления кислорода в МТ мембранах состава SFM5-GDC. Определена энергия активации процесса переноса кислорода. Исследована каталитическая активность МТ-мембран на основе SFM5-GDC в реакции окислительного дегидрирования этана в зависимости от температуры. Продемонстрирована возможность получения этилена путем окислительного дегидрирования этана в микротрубчатой кислородпроницаемой мембране состава SFM5-20GDC путем альтернативного нагрева переменным током. Показано, что при использовании альтернативного токового нагрева может быть достигнута высокая селективность по этилену.

## Литература

1. Liang F. et al. Cobalt-free dual-phase oxygen transporting membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane //Separation and Purification Technology. – 2019. – Т. 211. – С. 966-971

## Новые слоистые халькогениды со структурой $Mg_2Al_2Se_5$

Черноухов И.В.<sup>1,2</sup>, Богач А.В.<sup>3</sup>, Чередниченко К.А.<sup>4</sup>, Шевельков А.В.<sup>2</sup>,  
Верченко В.Ю.<sup>2</sup>

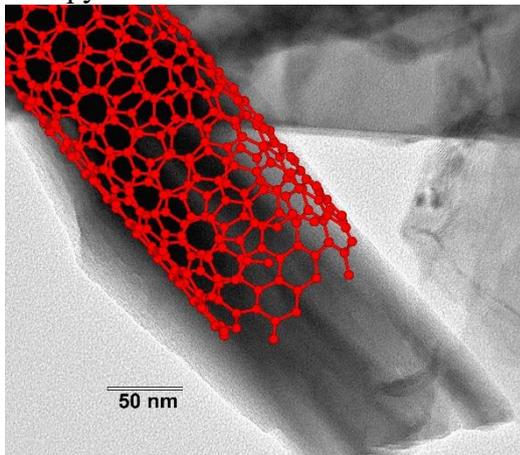
1 - Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

2 - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

3 - Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

4 - Кафедра физической и коллоидной химии Губкинского университета, Москва, Россия  
e-mail: chernoukhovivan@yandex.ru

Актуальность изучения слоистых халькогенидов связана с наличием вандерваальсовых связей между слоями. Наличие межблочных пустот позволяет рассматривать соединения в качестве полупроводников или низкоразмерных магнетиков, а наряду с этим производить интеркаляцию или направленную эксфолиацию. Кроме того, соединения, содержащие крупные чередующиеся блоки зачастую способны сохранять структуру при значительных химических замещениях внутри блока. Структура рассматриваемых в данной работе соединений может быть описана как плотнейшая гексагональная упаковка анионов халькогена вида  $ABCBCA\dots$ , при этом внутреннюю часть блока организуют два слоя двухзарядных катионов в октаэдрическом окружении, а внешнюю – два слоя трехзарядных катионов в тетраэдрическом окружении.



**Рисунок 1.** Многослойная нанотрубка  $Mn_2Ga_2S_5$

В ходе работы были получены 3 новых слоистых халькогенида со структурой  $Mg_2Al_2Se_5$ :  $Mn_2Al_2Se_5$ ,  $Mn_2Al_2S_5$  и  $Mn_2In_2Se_5$ , изучены магнитные свойства известного слоистого соединения  $Mn_2Ga_2S_5$  и произведена его жидкостная эксфолиация, а также исследована химическая стабильность данных представителей. Уточнение кристаллической структуры по данным порошковой рентгеновской дифракции позволяет наблюдать смешанную заселенность катионных позиций в структуре, при этом  $Mn^{+2}$  преобладает в октаэдрическом окружении, особенно в структуре  $Mn_2In_2Se_5$ . Среди приведенных соединений химической стабильностью на воздухе обладает только  $Mn_2Ga_2S_5$ , при этом объемная фаза данного соединения демонстрирует переход антиферромагнитного типа при 13К с анизотропией намагниченности ниже данной температуры. Жидкостная эксфолиация позволяет синтезировать частицы толщиной менее 70 нм при размерах 4  $\mu m^2$ , а также наносвертки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, грант № 21-73-10019.*

## **Коррозионно-механическая стойкость сплава TiNi с эффектом памяти формы в биологических средах: 0,9% NaCl, раствор Рингера, раствор Хэнкса**

Чуракова А.А.<sup>1,2</sup>

*1 - Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа,*

*Россия*

*2 - Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия*

*e-mail: churakovaa\_a@mail.ru*

Сплавы с памятью формы (СПФ) нашли широкое применение в медицине в качестве имплантируемых в организм длительно функционирующих материалов. Особый класс сплавов с памятью формы составляют сплавы никеля и титана - сплавы NiTi. Диапазон их применения зависит от температуры мартенситного превращения и механических свойств. Для использования сплавов TiNi в качестве устройств, работающих в коррозионных средах, или в качестве материалов имплантатов, предъявляет к ним повышенные требования по коррозионной стойкости в различных средах. Защита никелида титана от коррозии, особенно локальной коррозии, обусловлена наличием на его поверхности наружного слоя пленки оксидов титана, причем чем плотнее и однороднее по структуре и фазовому составу оксидный слой, тем выше коррозионная стойкость никелида титана и тем ближе он по коррозионным свойствам к титану и сплавам на его основе. Но особенности сплавов TiNi и широкий диапазон характеристик данных сплавов предполагает то, что возможно расширение сферы применения в том числе и в нефтяной и нефтехимической промышленности. Однако отсутствуют исследования коррозионно-механической стойкости сплавов TiNi в различных коррозионных средах. В качестве материала исследования был выбран двухкомпонентный сплав TiNi с большим содержанием Ni относительно стехиометрии: Ti<sub>49,3</sub>Ni<sub>50,7</sub>, имеющие при комнатной температуре структуру аустенита B2. Для формирования твердого раствора на основе фазы TiNi и исключения предыстории получения материала проводилась закалка сплава из области гомогенности (от 800 °C 1 час) в воду. В качестве коррозионных сред использовались следующие растворы: 0,9 % NaCl, растворы Рингера и Хэнкса. Исследования коррозионной прочности проводились на стандартных объемных образцах в крупнозернистом состоянии путем механических испытаний на растяжение по схеме одноосного растяжения со скоростью перемещения траверсы  $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (0,0216 мм/мин). Испытания проводились как на воздухе при температуре 24 °C, так и в среде растворах Хэнкса, Рингера и 0,9% NaCl при температуре 37 °C. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в коррозионных средах наблюдается снижение предела прочности и предела текучести от 1 до 6,3 % в зависимости от коррозионной среды. Наибольшее снижение характерно для раствора Хэнкса, наименьшее для раствора Рингера. В исходном состоянии на поверхности наблюдаются полосы деформации с характерным рельефом, излом квази-хрупкий с характерными ступеньками и гребнями, однако при больших увеличениях можно наблюдать ямки более характерные для вязкого разрушения. Испытания в растворе Рингера не приводят к изменениям характера разрушения, на поверхности наблюдаются более выраженные полосы деформации.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.*

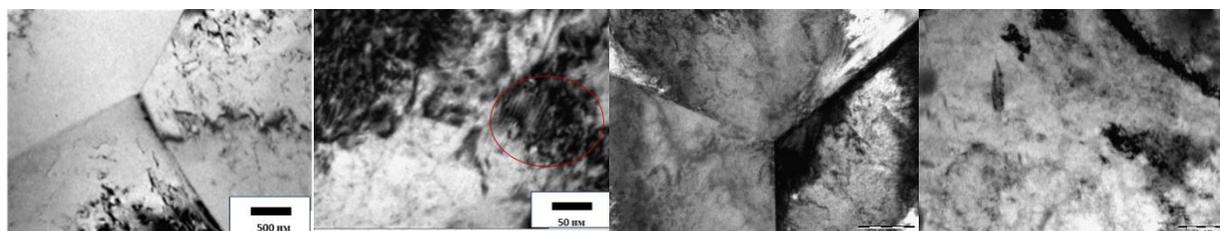
# Изучение влияния предварительного термоциклирования на микроструктуру и свойства при последующем старении в широком интервале температур в сплаве TiNi

Чуракова А.А.<sup>1,2</sup>

1 - Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Уфа, Россия

2 - Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия  
e-mail: churakova\_a@mail.ru

Сплавы с памятью формы широко используются в качестве функциональных материалов в различных отраслях промышленности. Наиболее распространенные сплавы с памятью формы созданы на основе TiNi. Возможным способом повышения прочностных и функциональных свойств сплавов TiNi является термоциклирование (ТЦ). Предыдущие исследования показали, что при прямом мартенситном превращении (МП) образуются дислокации, которые сохраняются и при обратном мартенситном превращении. Кроме того, в сплавах с высоким содержанием никеля возможно старение с выделением частиц  $Ti_3Ni_4$ , которые также влияют на свойства. Особенности структурообразования при старении изучены достаточно полно; в частности, различными научными группами проводились исследования влияния температуры и времени изотермического отжига на размер, морфологию и распределение частиц фазы  $Ti_3Ni_4$ . Использование методов модификации структуры (РКУП, КВД и др.) позволяет уменьшить размер зерен с созданием в этих сплавах ультрамелкозернистой (УМЗ) или нанокристаллической (НК) структуры. Изучение влияния старения на микроструктуру и свойства сплава TiNi с предварительным термоциклированием представляет интерес, поскольку повышение прочности и износостойкости материала является весьма актуальной задачей. Исследования проводились на сплаве TiNi с высоким содержанием Ni в КЗ и УМЗ состояниях, после старения в диапазоне температур 250...400°C после ТЦ 0...500. В результате такой обработки происходит генерация и накопление дислокаций в структуре с увеличением числа циклов как в КЗ, так и в УМЗ состояниях. После максимального числа циклов и отжига в диапазоне низкотемпературного и высокотемпературного старения происходит дополнительный рост плотности дислокаций, а также в отдельных областях структуры в УМЗ состоянии наблюдается выделение частиц старения при низкотемпературном отжиге.



**Рисунок 1.** Микроструктура сплава TiNi в крупнозернистом (а), ультрамелкозернистом (б) состоянии после термоциклирования и отжигов (в, г)

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00289, <https://rscf.ru/project/22-73-00289/>.

# Дисперсно-упрочненные сплавы трехкомпонентных систем кобальта и никеля с ниобием, танталом, молибденом и вольфрамом

Шаипов Р.Х., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: eukr@yandex.ru

Кобальт и никель с жаропрочными металлами 5 – 6 групп Периодической системы образуют трёхкомпонентные системы, являющие основой как для разработки новых, так и оптимизации составов имеющихся суперсплавов.

Для исследования процесса упрочнения были синтезированы дисперсионно-упрочненные сплавы: 13 сплавов в системе Co-Ni-Nb, 15 сплавов в системе Co-Ni-Ta, 13 сплавов в системе Co-Ni-Mo и 10 сплавов в системе Co-Ni-W. Отжиги проводились в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах: гомогенизационный отжиг – при 1375 К в течение 48 часов; отжиг дисперсионного твердения – последовательно при 1200 К в течение 24 часов и при 973 К в течение 16 часов.

Микроструктуру и элементный состав сплавов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащённом энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments), при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошка на дифрактометре «ДРОН-4» с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор). Для идентификации фаз и расчёта параметров решётки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW v.1.06 и FullProf.

Измерение твёрдости сплавов проводили на приборе «Buehler micromet 5103» по Виккерсу при номинальном значении нагрузки 0,9807 Н. Время выдержки под нагрузкой составляло 10 с.

Полученные результаты указывают на линейный характер зависимости твёрдости от состава сплавов после гомогенизации при 1375 К в течение 48 часов, твёрдость сплавов несколько повышается с увеличением концентрации кобальта.

После первого этапа старения при 1200 К в течение 24 часов распад сплавов приводит к увеличению твёрдости; максимальная твёрдость наблюдается в двухфазной области ( $\gamma + \text{Me}(\text{Co}, \text{Ni})_3$ ), где Me – Nb, Ta, Mo, W. После второго этапа старения при 975 К в течение 16 часов наблюдается увеличение твёрдости за счёт вторичных выделений упрочняющей фазы.

Установлено, что максимальной твёрдостью обладают сплавы, упрочнённые фазами  $\text{Ta}(\text{Co}, \text{Ni})_3$  (структурный тип  $\text{BaPb}_3$  и  $\text{MgCd}_3$  [1, 2]),  $\text{W}(\text{Co}, \text{Ni})_3$  и  $\text{Mo}(\text{Co}, \text{Ni})_3$  (структурный тип  $\text{MgCd}_3$ ). Максимальное упрочнение наблюдается для сплавов с вольфрамом (~ 430 HV) и молибденом (~ 408 HV 0.1). Твёрдость сплавов с танталом незначительно уступает переходным металлам VI группы при содержании никеля до 15% (~ 400 HV 0.1), а сплавы с ниобием уступают им заметно (~ 290 HV 0.1).

## Литература

1. Shaipov R.K., Kerimov E.Yu, Slyusarenko E.M. J. Alloys and Compd, 2017, 701, 262.
2. Shaipov R.K., Kerimov E.Yu, Slyusarenko E.M. J. Alloys and Compd, 2018, 742, 466.

*Работа была выполнена в рамках бюджетной темы «Фундаментальные основы создания неорганических и композиционных материалов» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9)*

## Высокотемпературное окисление дисперсно-упрочнённых сплавов трехкомпонентных систем кобальта и никеля с ниобием, танталом, молибденом и вольфрамом

Шаипов Р.Х., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: eukr@yandex.ru

Для разработки новых кобальт-никелевых дисперсионно-упрочнённых сплавов важное значение имеет взаимное влияние легирующих компонентов на окислительную устойчивость сплавов на воздухе при высоких температурах. Высокотемпературная коррозионная стойкость (жаростойкость) многокомпонентных сплавов на основе кобальта и никеля в существенной степени определяется природой оксидных плёнок, формирующихся на их поверхности.

Для определения устойчивости сплавов к высокотемпературному окислению на воздухе были получены двухфазные сплавы:  $(\alpha+\gamma_{\text{Co,Ni}})$ ,  $(\lambda+\gamma_{\text{Co,Ni}})$  для системы Co-Ni-Nb (13 сплавов);  $(\alpha+\gamma_{\text{Co,Ni}})$ ,  $(\alpha'+\gamma_{\text{Co,Ni}})$ ,  $(\alpha''+\gamma_{\text{Co,Ni}})$  для системы Co-Ni-Ta (15 сплавов),  $(\gamma_{\text{Co,Ni}}+\alpha')$  для системы Co-Ni-Mo (13 сплавов) и  $(\gamma_{\text{Co,Ni}}+\alpha')$  для системе Co-Ni-W (10 сплавов), где  $\alpha$  имеет структурный тип  $\text{TiAl}_3$ ,  $\alpha'$  –  $\text{Mg}_3\text{Cd}$ ,  $\alpha''$  –  $\text{BaPb}_3$ ,  $\gamma$  – Cu,  $\lambda$  – политип ( $\text{MgCu}_2$ ,  $\text{MgZn}_2$ ). Перед окислением выплавленные сплавы подвергались гомогенизационному отжигу при 1375 К в течение 48 часов и отжигу дисперсионного твердения при 1200 К в течение 24 часов сплавов в вакуумированных кварцевых ампулах в трубчатых печах.

Сплавы после гомогенизации и дисперсионного твердения окисляли на воздухе при температуре 1200 К в течение 24 часов в трубчатых печах.

Сплавы до и после окисления исследовали методами растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа на приборе «LEO EVO 50 XVP» (Carl Zeiss), оснащённом энергодисперсионным анализатором «Inca Energy 450» (Oxford Instruments), а также методом рентгенофазового анализа на автодифрактометре «STOE STADI P» и дифрактометре «ДРОН-4» с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (графитовый монохроматор). Для идентификации фаз и расчёта параметров решётки использовали программное обеспечение STOE WinXPOW v.1.06 и FullProf.

Легирующие ниобием и танталом приводит к увеличению толщины окислённой зоны по сравнению с никель-кобальтовыми сплавами. В трёхкомпонентных системах Ni-Co-Me (Me = Nb, Ta) окисленная зона состоит из трёх слоёв: внешнего оксидного слоя состава  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ , промежуточного оксидного двухфазного слоя  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O} + \text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Me}_2\text{O}_6$  и слоя внутреннего окисления, состоящего из двух фаз –  $\gamma_{\text{Co,Ni}}$ -матрицы и дисперсных частиц  $\text{Me}_2\text{O}_5$ , где Me = Nb, Ta. Слой внутреннего окисления увеличивается с увеличением концентрации ниобия и тантала.

Упрочнённые сплавы кобальта и никеля с молибденом и вольфрамом при отжиге на воздухе претерпевают «катастрофическое» окисление и разрушаются.

*Работа была выполнена в рамках бюджетной темы «Фундаментальные основы создания неорганических и композиционных материалов» (номер ЦИТИС: АААА-А21-121011590083-9).*

## Дефектная структура и функциональные свойства $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Al, Ga, In)

Шаламова А.М., Толстов К.С., Коряков А.Д., Сунцов А.Ю.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
e-mail: shalamova@ihim.uran.ru*

Оксидные материалы на основе  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  на сегодняшний день рассматриваются как наиболее перспективные смешанные проводники, сочетающие высокую электронную и ионную проводимости. Эта особенность выделяет семейство BSCF из класса смешанных проводников и определяет перспективы их практического использования в качестве кислородселективных мембран для выделения кислорода, а также катодов твердооксидных топливных элементов. Однако, известно, что матрица BSCF обладает специфическим структурным переходом из кубической модификации в гексагональную, а также демонстрирует весьма ограниченную химическую и структурную стабильность в восстановительной атмосфере и в присутствии  $CO_2$ . Одним из перспективных методов модификации BSCF является частичное замещение ионов В-подрешетки, например р-элементами III-группы, алюминием, галлием и индием поддерживает электронный баланс и может препятствовать структурному переходу. Частичное замещение В-катионов способствует не только стабилизации кубической структуры, но также снижению кислородной нестехиометрии и значений термического коэффициента линейного расширения, а также влияет на транспортные и электрохимические характеристики.

В рамках данной работы были синтезированы  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}M_xO_{3-\delta}$  (M=Al, Ga, In). Предел растворимости допантов составил 0,075 на формульную единицу. Аттестацию фазового состава проводили методом порошковой рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu). Полнопрофильный анализ кристаллической структуры проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета FullProf Suite. Установлено, что полученные соединения кристаллизуются в кубической симметрии с пространственной группой  $Pm\bar{3}m$ .

Абсолютное содержание кислорода исследовали методом йодометрического титрования. Для исследования кислородной нестехиометрии в условиях вариации температуры и парциального давления кислорода использовали методы термогравиметрии в сочетании с дифференциально сканирующей калориметрией (TG-DSC Evolution-8) и кулонометрического титрования. Электротранспортные свойства изучали в 4-зондовом режиме в воздушной атмосфере. Коэффициенты термического расширения были рассчитаны из данных дилатометрии (Linseis L75/1250). Дополнительно, по результатам исследований были определены границы структурной устойчивости  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.74}Fe_{0.185}M_{0.075}O_{3-\delta}$  (M=Al, Ga, In) в зависимости от природы допанта и построена модель дефектной структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания 124020600008-5.*

# Моноионные магниты на основе легированных диспрозием ванадатов кальция со структурой апатита

Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Васильев А.В.

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
e-mail: timsha.359@mail.ru

Моноионные магниты – относительно новые объекты молекулярного масштаба, в которых парамагнитный ион способен сохранять намагниченность при достаточно низких температурах. Данные соединения могут найти применение в областях спинтроники, квантовых компьютеров и сверхплотной записи информации. Для создания моноионных магнитов с высокими функциональными характеристиками необходима высокая анизотропия окружения парамагнитного иона. Локализация парамагнитных ионов некоторых f-металлов, например  $Dy^{3+}$ , в стенках тригональных каналов (позиция Ca(2)) структуры апатита приводит к образованию оксокатиона  $DyO^+$  с коротким расстоянием Dy-O. Это обеспечивает высокую анизотропию кристаллического поля, в связи с чем данные фрагменты проявляют медленную релаксацию намагниченности [1].

В данной работе методом твердофазного синтеза получены легированные диспрозием ванадаты кальция со структурой апатита общей формулой  $Ca_{10-x}Dy_x(VO_4)_6(OH_{1-x/2})_2$ . Методами порошковой рентгеновской дифракции показано, что полученные образцы в качестве основных фаз содержат ванадаты Ca со структурой апатита. При увеличении содержания Dy наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки, что говорит о внедрении Dy в позицию Ca. Методами магнитометрии в постоянном поле показано наличие характерной для моноионных магнитов петли гистерезиса при 2 К, сужающейся при малых значениях внешнего поля. Температура блокировки, определенная по положению максимума на температурной зависимости магнитной восприимчивости при охлаждении в нулевом поле и последующем нагревании при 4 кЭ, составляет около 3 К, что сопоставимо со значениями для аналогичных фосфатов [2]. Методами магнитометрии в переменном магнитном поле показано наличие медленной релаксации намагниченности при различных постоянных составляющих магнитного поля, сохраняющейся до температур около 62 К. В диапазоне температур от 44 до 62 К доминирующим механизмом релаксации намагниченности в полученных соединениях является механизм Орбаха с барьером перемагничивания около  $620\text{ см}^{-1}$ , что сопоставимо с описанными ранее диспрозийсодержащими фосфатами кальция со структурой апатита.

## Литература

1. Zykin M.A., Kazin P.E., Jansen M. *Chem. - A Eur. J.*, 2020, 26(41), 8834.
2. Kazin P.E., Zykin M.A., Utochnikova V. V., Magdysyuk O. V., Vasiliev A. V., Zubavichus Y. V., Schnelle W., Felser C., Jansen M. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2017, 56(43), 13416.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 21-13-00238.

## Состав и свойства пленок, осаждаемых из паров гексаметилдисилана в индуктивно-связанной плазме ВЧ-разряда

Шаяпов В.Р., Чагин М.Н., Дудкина С.П., Суляева В.С., Ермакова Е.Н.,  
Косинова М.Л.

ИНХ СО РАН

e-mail: shayapov@niic.nsc.ru

Карбонитрид кремния  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  вызывает особый интерес исследователей, так как этот материал может быть получен с переменным составом, что открывает возможность варьирования некоторых функциональных характеристик, в частности диэлектрической проницаемости, показателя преломления, коэффициента пропускания света, ширины запрещенной зоны. Получение пленок  $\text{SiC}_x\text{N}_y$  из паров исходных летучих кремнийорганических соединений методом химического осаждения с активацией плазмой (PECVD) позволяет значительно понизить температуру синтеза. Среди других кремнийорганических веществ гексаметилдисилан  $\text{Me}_3\text{Si-SiMe}_3$  (ГМДС) выделяется тем, что его молекула содержит слабую связь Si-Si, играющую важную роль при разложении прекурсора и роста пленок. Целью данной работы является изучение физико-химических свойств и стабильности при хранении в атмосферных условиях пленок в зависимости от условий их формирования. Также внимание уделено исследованию состава газовой фазы методом оптической эмиссионной спектроскопии при плазмохимическом разложении ГМДС в газовых смесях с азотом и аргоном.

Рост пленок осуществляется в плазмохимической установке с индуктивно-связанной высокочастотного разряда (ICP CVD). Остаточное давление в реакторе составляло  $10^{-4}$  мм. рт. ст. Все смеси формировались с одинаковым парциальным давлением ГМДС, равным  $10^{-3}$  мм рт. ст. В процессах ICP CVD варьировались мощность высокочастотного (ВЧ) разряда, температура подложки и отношение скорости потока азота к скорости потока аргона. Мощность ВЧ-разряда задавалась в диапазоне 50-400 Вт, а температура – 50-400 °С. Концентрации азота и аргона задавались путем варьирования расходов этих газов при сохранении суммарного расхода на уровне 30 см<sup>3</sup>/мин.

Эмиссионная спектроскопия плазмы показывает наличие в ней атомов кремния и димеров  $\text{C}_2$ , что указывает на глубокое разложение ГМДС в применяемых условиях. Исследования морфологии поверхности пленок методом сканирующей электронной микроскопии показали отсутствие каких-либо морфологических особенностей или дефектов на поверхности образцов. Показатель преломления пленок незначительно увеличивается с ростом температуры осаждения и мощности плазмы, но заметно падает с увеличением доли азота в исходной газовой смеси. Добавка азота в исходную газовую смесь существенно влияет на состав пленок, который по данным ЭДС изменяется от  $\text{Si}_{0.23}\text{C}_{0.64}\text{N}_{0.03}\text{O}_{0.10}$  до  $\text{Si}_{0.24}\text{C}_{0.20}\text{N}_{0.42}\text{O}_{0.14}$  при синтезе из смесей ГМДС+Ar и ГСДС+Ar+N<sub>2</sub> соответственно. Пленки, полученные из смеси ГМДС+Ar, практически не подвергаются окислению, в то время как добавка азота снижает стабильность пленок при хранении на воздухе.

*Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 23-79-00026, <https://rscf.ru/project/23-79-00026/> с использованием ресурсов Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов», ИК СО РАН, Новосибирск.*

# Высокотемпературное окисление композиционных порошков Zr/B<sub>4</sub>C

Ягудин Л.Д., Драник М.С.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия  
e-mail: yagudinld@icloud.com*

Композиционные порошки на основе Ti, Zr и Hf, полученные методом механического легирования, представляют практический интерес в качестве прекурсоров для СВС-керамик и компонентов высокоэнергетических систем.

Окисление циркония при повышенных температурах хорошо изучено и протекает путем образования на поверхности частиц твердой оксидной пленки, сопряженного с нарушением ее целостности за счет растворения оксидов в металле и растрескивания [1]. Однако влияние структуро- и фазообразования в процессе механического легирования на кинетику и механизмы окисления циркония остается малоизученным.

Целью настоящей работы является изучение кинетики и механизмов окисления композиционных порошков Zr/B<sub>4</sub>C, полученных методом механического легирования.

Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской и оптической лазерной дифрактометрии изучена эволюция структуры, морфологии, фракционного и фазового состава порошков 83 мас.% Zr-17 мас.% B<sub>4</sub>C в процессе совместной механической обработки (АГО-2; 3÷12 мин) в среде гексана. Показано, что механическая обработка сопровождается холодной сваркой частиц циркония и механосинтезом смеси аморфизированных гидридов и карбогидридов циркония. Синтез последних, предположительно, обусловлен механодеструкцией адсорбированных молекул гексана и миграцией водорода в объем высокодефектного циркония.

Из результатов термоаналитических исследований следует, что взаимодействие с кислородом имеет ярко выраженный двухстадийный характер, соответствующий пикам в области ~440°C и ~750°C. Увеличение продолжительности механической обработки сопровождается значительным искажением кристаллической решетки циркония, накоплением дефектов, снижением размера ОКР и, как следствие, снижением температуры начала превращения. Относительно низкие значения температуры начала превращения (228~339°C) позволяют заключить, что по крайней мере начало первой стадии связано с реакцией интенсивного окисления циркония. Вторая стадия, по всей видимости, обусловлена окислением продуктов взаимодействия компонентов композиционного порошка – ZrB<sub>2</sub> и ZrC. Увеличение продолжительности обработки способствует снижению температуры высокотемпературной стадии и локализации третьего пика в области ~640°C. Показано, что механическое легирование циркония карбидом бора приводит к снижению скорости превращения на единицу площади поверхности.

Методом высокотемпературной дифрактометрии установлено, что уже при ~200°C в составе композиционного порошка происходит кристаллизация аморфизированной термически нестабильной ГЦК-фазы, обусловленная растворением оксидной пленки циркония и взаимодействием Zr и B<sub>4</sub>C. Нагрев до 400°C сопровождается разложением промежуточной фазы с образованием оксидов циркония и, предположительно, рентгеноаморфных ZrC и ZrB<sub>2</sub>. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкой интенсификации окисления Zr. Вакуумный отжиг (850°C) образцов, окисленных при 300°C, сопровождается кристаллизацией Zr, его оксидов, карбидов и боридов.

## Литература

1. Dreizin E.L. *Prog. Energ. Combust.*, 2000, 26(1), 57-78.

# Диод с барьером Шоттки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с полуизолирующим слоем, нанесенным методом IBS

Яковлев Н.Н., Алмаев А.В.

Национальный исследовательский томский государственный университет, Томск, Россия  
e-mail: nik\_mr\_x@mail.ru

Кристаллы  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  являются более совершенными в сравнении с широкозонными полупроводниками GaN и SiC. На данный момент на основе  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  успешно разрабатываются диоды с барьером шоттки (ДБШ) с напряжением пробоя  $V_{br}$  2–4 кВ [1-3]. В качестве подложки при изготовлении SBD были использованы коммерческие пластины непреднамеренно легированного UID  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  (Tamura согр., Japan). Серии образцов отличались подготовкой поверхности перед формированием омического контакта: травление поверхности (SBD A) и напыление подслоя ITO (SBD B). Получение образцов подробно описано в работе [4].

Был проведен анализ ВАХ (рисунок 1) с помощью термоэлектронной модели и ВФХ для оценки параметров полученных диодов, представленных в таблице 1.

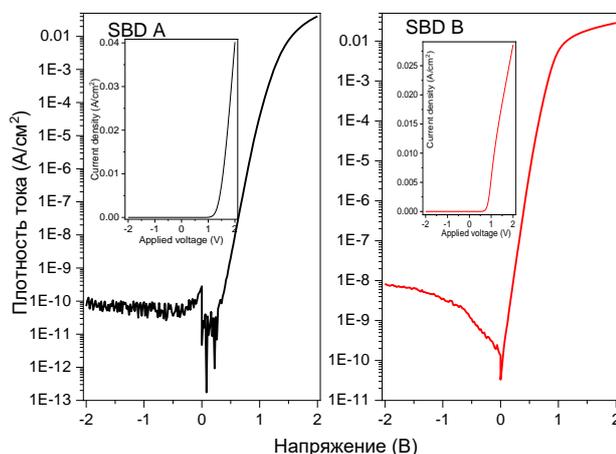


Рисунок 1. ВАХ ДБШ при комнатной температуре

Таблица 1. Свойства нового материала

Тип ДБШ	A	B
Коэффициент идеальности ( $n$ )	1.70	1.24
Высота барьера Шоттки $\Phi_b$ (эВ)	2.30	1.67
Плотность тока насыщения $J_s$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$6.69 \times 10^{-14}$	$6.24 \times 10^{-11}$
Плотность тока утечки при $-2$ В ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$7.01 \times 10^{-11}$	$8.38 \times 10^{-9}$
Коэффициент выпрямления по току при $\pm 2$ В (отн. ед.)	$3.9 \times 10^8$	$3.4 \times 10^6$
Напряжение пробоя $V_{br}$ (В)	134	180

## Литература

1. Tadjer M. J., [et al.]. *Gallium Nitride Materials and Devices XIII*, 2018, 10532, 1053212.
2. Hu Z., [et al.]. *IEEE Electron Device Letters*, 2018, 39, 10.
3. Huang X., [et al.]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2020, 9, 045012.
4. Yakovlev N.N., [et al.]. *Crystals*, 2024, 14(2), 123.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20 79-10043-П).

## Атомно-слоевое осаждение пленок никеля для применений в электронике

Якушев В.А.<sup>1,2</sup>, Вишневский А.С.<sup>1</sup>, Морченко А.Т.<sup>2</sup>, Воротилов К.А.<sup>1</sup>

1 - РТУ МИРЭА

2 - НИТУ МИСИС

e-mail: techcenter@mirea.ru

Тонкие пленки никеля привлекают все большее влияние исследователей в связи с перспективами их использования в процессах создания многоуровневых систем металлизации, датчиков и устройств, основанных на ферромагнитных свойствах и магнитострикции [1]. Основным методом осаждения пленок Ni является метод напыления в вакууме, который, однако, обладает существенными ограничениями при осаждении на рельефы с развитой поверхностью. Последнее десятилетие все большее распространение в электронике получает метод атомно-слоевого осаждения (АСО), основанный на самоограниченных реакциях, реализуемых чередованием подачи прекурсоров. Такой принцип приводит к росту одного монослоя вещества за один цикл и обеспечивает уникальную возможность конформного осаждения на рельефы любой конфигурации, что является критически важным в современном микроэлектронном производстве. Однако, практическая реализация данного метода всегда осложняется сложностью химических процессов на поверхности и требует проведения исследований для каждого соединения и используемых прекурсоров. Целью настоящей работы являлось исследование АСО пленок Ni с использованием ацетилацетоната никеля (II) ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ) и метанол, в качестве прекурсоров. Свойства пленок Ni были исследованы методами спектральной эллипсометрии, ЭДС, ИК-спектроскопии, РФА, вибромагнитометрии, АСМ и МСМ. Установлено, что осажденные пленки толщиной ~ 60 нм содержат металлическую фазу Ni с примесью углерода и обладают ферромагнитными свойствами. Отжиг исходной пленки в вакууме при 850°C, а также использование промежуточного подслоя  $\text{SiO}_2$  приводят к усилению интенсивности пика металлической фазы Ni, что увеличивает размер магнитных доменов и приводит к увеличению значений остаточной намагниченности и коэрцитивной силы. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования разработанного метода АСО для создания тонких пленок Ni и их применения в технологиях спинтроники, микроэлектромеханических систем и пр.

### Литература

1. Liang X. *Sensors*. 2020, 20, 1532.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА (РФА) при поддержке РФФ (грант № 23-79-30016).*

## Оптические свойства модифицированных алюминием наноструктурированных пленок оксида цинка

Якушова Н.Д., Филиппов И.А., Карманов А.А., Пронин И.А.  
ФГБОУ ВО "Пензенский государственный университет", Пенза, Россия  
e-mail: yand93@mail.ru

Материалы на основе оксида цинка к настоящему времени успешно применяются для изготовления различных покрытий, газовых сенсоров, варисторов и т.д. Однако не теряют актуальности вопросы модификации структуры и свойств данного типа материалов, а также оптимизация технологических режимов синтеза для улучшения параметров устройств на их основе [1]. Целью данной работы является исследование влияния модификации пленок оксида цинка алюминием на их оптические свойства.

Исследуемые материалы были изготовлены методом золь-гель технологии с использованием дигидрата ацетата цинка, моноэтаноламина и 2-метоксиэтанола в качестве исходных веществ [2]. Введение нитрата алюминия проводилось на первых этапах золь-гель синтеза. Образцы с содержанием алюминия от 0 до 6 ат.% были нанесены на подложки методом центрифугирования и отожжены в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 30 минут. Исследование оптических свойств полученных материалов проводилось с помощью спектрофотометра СФ-56 (ОКБ Спектр, Россия). Расчет оптической ширины запрещенной зоны проводился в рамках метода Тауца. График зависимости ширины запрещенной зоны от содержания алюминия в пленках оксида цинка приведен на рисунке 1.

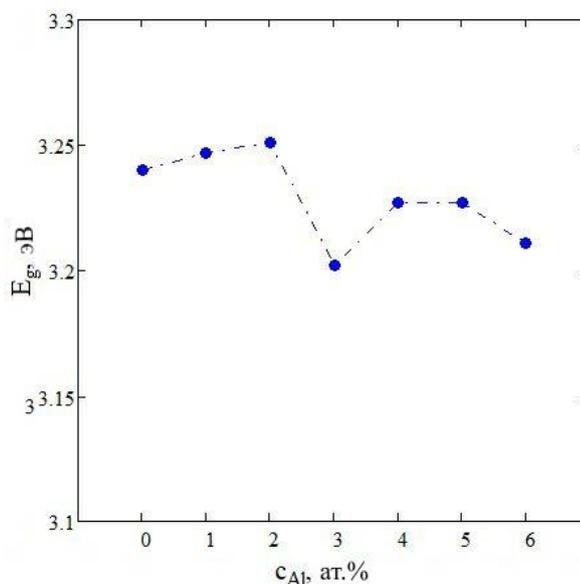


Рисунок 1. Зависимость ширины запрещенной зоны материала от содержания алюминия

Как видно из полученной зависимости, имеет место немонотонное изменение ширины запрещенной зоны. Материалы, содержащие 3 ат.% Al и 6 ат.% Al демонстрируют наименьшее значение ширины запрещенной зоны (3,2 эВ и 3,21 эВ соответственно).

### Литература

1. Khlaybonme S.T., Thowladda W. *Mater. Res. Exp.*, 2021, 8(7), 076402.
2. Аверин И.А., Пронин И.А., Якушова Н.Д. и др. *ЖТФ*, 2019, 89(12), 1917.

## Светочувствительный материал на основе сегментированного полиуретана с антраценсодержащим фотодимеризуемым удлинителем цепи

Ященко Д.В.<sup>1</sup>, Бугров А.Н.<sup>1,2</sup>

1 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», ул. Проф. Попова, 5 лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022

2 - НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИВС, В.О. Большой проспект, 31, Санкт-Петербург, 199004

e-mail: yashchenko.di99@yandex.ru

Светочувствительные полимерные материалы обладают способностью обратимого изменения структуры, геометрических размеров и физико-химических свойств под действием света определенной длины волны. Они могут применяться в качестве светочувствительных датчиков, механических приводов, покрытий с регулируемой смачиваемостью поверхности, изделий для мягкой робототехники и т.д. Синтез новых светочувствительных полимерных материалов, исследование влияния на их структуру и свойства излучения определенной длины волны представляет несомненный интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

В данной работе был разработан светочувствительный материал на основе мультиблочного полиуретана с фотодимеризуемым антраценсодержащим мономером в качестве удлинителя цепи. Для этого изначально подбирались и оптимизировались условия синтеза 9-антраценметанол акрилата (АМА) из 9-гидроксиметилантрацена и акрилоилхлорида с максимальной степенью конверсии, которая в итоге составила 99%. Далее проводили реакцию между АМА и диэтаноломином с целью получения 3-(N,N-бис(2-гидроксиэтил)амина)пропионовой кислоты - 9-антраценметанолового эфира (ГАПКМЭ), выход целевого продукта при этом составил 83%. Химическая структура синтезированных антраценсодержащих соединений подтверждалась методами ИК и ЯМР спектроскопии. В качестве полимерной матрицы для включения светочувствительного мономера в состав макромолекул был выбран сегментный полиуретан на основе поликапролактон диола с молекулярной массой 2000 г/моль (2000ПКЛ) и 4,4'-метилендифенилдиизоцианата (МДИ), а ГАПКМЭ выступал в роли удлинителя цепи. Синтез светочувствительного сегментного полиуретана проводили в две стадии. Сначала в расплаве при 80°C получали макродиизоцианат МДИ-2000ПКЛ-МДИ, а затем вводили в реакционную смесь растворенный в диметилформамиде фотодимеризуемый мономер. После того как полимер набирал молекулярную массу из него методом полива на стеклянной подложке формировалась пленка. Облучение пленки ультрафиолетом (УФ) с длиной волны выше 260 нм привело к фотодимеризации боковых антраценовых групп макромолекул сегментированного полиуретана. Образующиеся при этом межмолекулярные химические сшивки способствовали повышению его деформационно-прочностных характеристик. Нагрев светочувствительного мультиблок-сополимера, напротив, привел к расщеплению сшивок и пластификации системы. Термический анализ не показал разницы между исходной пленкой и облученной в значениях тепловых эффектов, обусловленных кристаллизацией или плавлением гибких сегментов. При этом угол смачивания после воздействия УФ возрастал от 32 до 54°. Были также проведены эксперименты по фиксации s-образной формы пленкой светочувствительной полиуретанмочевины при УФ облучении и последующему восстановлению ей исходного состояния под действием температуры.

## **Секция 5**

# **Методы синтеза и исследования твердых веществ и материалов**



# Механохимический синтез $Ti_2Ni$ в порошковом состоянии и его сорбционные свойства

Абдульменова Е.В.<sup>1</sup>, Буякова С.П.<sup>1,2</sup>

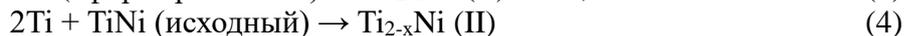
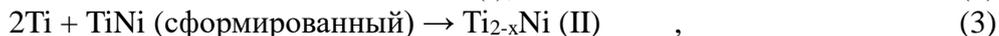
1 - Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), Томск, Россия

2 - Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия  
e-mail: Ekaterina.VAbdulmenova@yandex.ru

Сплав на основе  $Ti_2Ni$  является перспективными материалами для металлгидридных батарей, он характеризуется наибольшей коррозионной стойкостью среди металлических материалов, способных обратимо адсорбировать водород.

В работе исследовались сорбционные свойства сплава на основе  $Ti_2Ni$  в порошковом состоянии, полученного механохимическим синтезом из порошков  $Ti$  и  $Ti-Ni$ . Механохимический синтез обеспечен посредством высокоинтенсивной механической обработки (1820 об./мин) и термической обработки (1000 °С) порошковых смесей. Насыщение водородом порошка  $Ti_2Ni$  проводили электрохимическим способом в течение 90-360 минут.

Методом рентгенофазового анализа обнаружено, что после механохимического синтеза порошковые смеси ( $Ti-Ni$ ) –  $Ti$  состояли из фаз  $TiNi$  (B2, B19') и двух фаз  $Ti_2Ni$  разного генезиса. Параметр ячейки  $Ti_2Ni$  (I) составил  $1,1278 \pm 5 \cdot 10^{-4}$  нм, параметр элементарной ячейки фазы  $Ti_2Ni$  (II) уменьшался с  $1,1276 \pm 5 \cdot 10^{-4}$  нм до  $1,1269 \pm 5 \cdot 10^{-4}$  нм при введении титана в порошковую смесь. По-видимому, фаза  $Ti_2Ni$  (I) наследована из исходного порошка  $Ti-Ni$ , а фаза  $Ti_2Ni$  (II) сформировалась в процессе механохимического синтеза. Полученные данные в работе [1] свидетельствуют о химическом взаимодействии фаз  $Ti_2Ni$  и  $Ni_3Ti$ , присутствующих в исходном порошке  $Ti-Ni$ , с образованием фазы  $TiNi$ . По-видимому, процесс механохимического синтеза из порошков  $Ti$  и  $Ti-Ni$  сопровождается несколькими параллельно идущими реакциями:



Формирование фазы  $TiNi$ , по уравнению (1), сопровождалось образованием обеднённой фазы по титану –  $Ti_{2-x}Ni$ . Фаза  $Ti_{2-x}Ni$  обогащалась титаном, по уравнению (2), при механохимическом синтезе с образованием фазы  $Ti_2Ni$  (I). Фаза, обеднённая по титану,  $Ti_{2-x}Ni$  (II) формировалась в результате химического взаимодействия титана с фазой  $TiNi$  (исходной и сформированной) по уравнениям (3) и (4). Объём элементарной ячейки  $Ti_{2-x}Ni$  (II) при наводороживании, полученного сплава, в течение 90 и 360 минут увеличился на 15,6 и 17,6 % соответственно. Достигнутое увеличение объёма элементарной ячейки  $Ti_{2-x}Ni$  (II) в процессе наводороживания (17,6 % при 360 минутах) превышает данные ранее опубликованной работы [2]. Таким образом, механохимический синтез из порошков  $Ti$  и  $Ti-Ni$  позволяет существенно увеличить сорбцию водорода сплавом на основе  $Ti_2Ni$  в порошковом состоянии.

## Литература

1. Xun L., Ying L., Chang L. *Mater. Today Commun.*, 2023, 36, 106526.
2. Zhao X., Ma L., Ding Y., Shen X. *Intermetallics*, 2010, 18(5), 1086.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН проекта FWRW-2021-0009.

## Функциональные оксидные материалы на основе силикатов и фосфатов кальция

Аввакумов Т.В.<sup>1</sup>, Кириллова С.А.<sup>1,2</sup>, Альмяшев В.И.<sup>1,2,3</sup>

1 - СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, 197022, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5ф

2 - ИХС РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

3 - ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Россия, 188540, г. Сосновый Бор, Ленинградская область, Копорское шоссе, 72

e-mail: timmi.avvakumov@mail.ru

Биоактивная керамика успешно применяется для восстановления костной ткани. Предпочтительным при этом является материал, который постепенно рассасывается с той же скоростью, с какой растет новая костная ткань, в итоге он полностью ею заменяется. Одним из типов структур, реализующих такой материал, являются пористые каркасы. Они позволяют достигнуть полной интеграции имплантата с костной тканью, однако низкая прочность пористых материалов в начальный период имплантации, когда живая ткань еще не заселила пористый имплантат, ограничивает их применение ситуациями с низким уровнем нагрузки. В [1, 2] предложен подход к преодолению этой проблемы, создание плотной и прочной биоактивной керамики, способной разлагаться и образовывать пористую структуру сразу после имплантации, состоящей из двух фаз, одна из которых биологически наиболее активна, а другая несет на себе основную механическую нагрузку. В бинарной системе микроструктура, состоящая из чередующихся доменов обеих фаз, получается, например, при кристаллизации расплава эвтектического состава. В качестве наиболее подходящей как по функциональным критериям, так и с точки зрения удобства синтеза, выбрана бинарная эвтектическая система волластонит–трикальцийфосфат ( $\text{CaSiO}_3\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), отвечающая композиции  $\text{CaSiO}_3$  60±3 масс. %,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  40±3 масс. % и температуре  $1402 \pm 3$  °С. Микроструктура эвтектического типа, состоящая из псевдоволластонита – ограниченно биоактивной фазы, несущей механическую нагрузку и  $\alpha$ -трикальцийфосфата – основной биорезорбируемой фазы, является продуктом, удовлетворяющим требованию сочетания полной биорезорбируемости и необходимых прочностных характеристик. Дополнительным преимуществом является возможность аморфизации части композиции в процессе синтеза, позволяющей получить стеклокристаллический материал с повышенной трещиностойкостью и биоактивностью. В работе получены стеклокерамические материалы эвтектического состава на основе системы  $\text{CaSiO}_3\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Обнаружено, что, контролируя зарождение и рост кристаллов, можно получить стеклокерамику, свободную от трещин, содержащую одну или две кристаллические фазы, связанные аморфной фазой и контролируемую нано- и микроструктуру. Термическая обработка полученного стеклокристаллического материала приводит к образованию и изменению соотношения фосфатов кальция (апатит с дефицитом кальция и  $\alpha$ -трикальцийфосфат), силикатов кальция (псевдоволластонит и/или волластонит-2М) и аморфной фазы, давая возможность тонкой настройки функциональных свойств стеклокерамики.

## Синтез станнатов цинка, допированного медью

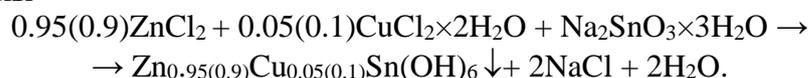
Апарнев А.И., Логинов А.В.

Новосибирский государственный технический университет (НГТУ-НЭТИ), Россия, 630073,  
Новосибирск, пр. К. Маркса, 20  
e-mail: aparnev@corp.nstu.ru

Станнат цинка  $ZnSnO_3$  – полупроводниковый материал *n*-типа, обладающий функциональными свойствами, широко используется в анодах литий-ионных аккумуляторов, электродах суперконденсаторов, фотокатализаторах, обменниках и др. В последнее время станнат цинка и композиты на его основе, такие как  $ZnSnO_3/ZnO$ ,  $ZnSnO_3/SnO_2$ ,  $ZnSnO_3/Fe_2O_3$ ,  $ZnSnO_3/CuO$  находят применение в качестве газочувствительных материалов для обнаружения летучих органических соединений [1–3].

В данной работе методом химического осаждения были синтезированы прекурсоры гексагидроксо-станната цинка-меди состава  $Zn_{1-x}Cu_xSnO_3$  ( $x = 5, 10$  мол.%).

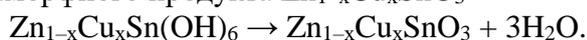
Прекурсоры были получены методом совместного осаждения из солянокислых растворов, содержащих 0.95...0.9 моль  $ZnCl_2$ , 0.05...0.1  $CuCl_2 \times 2H_2O$  моль и 1 моль  $Na_2SnO_3 \times 3H_2O$  при добавлении 1М раствора NaOH до pH ~8. Данный процесс можно представить в виде следующей схемы



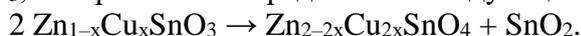
Свежеосажденные осадки отделяли фильтрованием от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до достижения отрицательной качественной реакции на присутствие ионов  $Cl^-$  и высушили при температуре 110°C в течение 8 ч.

По данным рентгенофазового анализа, продукт осаждения (при  $x = 5$  моль.%) соответствует двойному гидроксиду гексагидроксостанната цинка  $ZnSn(OH)_6$  с рефлексами  $2\theta = 19.76; 22.86; 31.68; 32.54; 36.53; 38.38; 40.16; 45.42; 46.71; 46.82; 52.61; 52.74; 58.09; 58.23; 62.16; 66.20; 68.19$  (PDF4, cards 73-2384). Однако при  $x = 10$  моль% наблюдается уширение полос и сдвиг рефлексов, что можно судить об образовании твердого раствора на основе  $ZnSn(OH)_6$ .

По данным термического анализа исходных образцов при нагревании на воздухе при температуре 270°C наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект, связанный с потерей массы (~19%) в результате дегидратации сложного гидроксида  $Zn_{1-x}Cu_xSn(OH)_6$  с образованием рентгеноаморфного продукта  $Zn_{1-x}Cu_xSnO_3$



В процессе прокаливания при 570°C наблюдается экзотермический эффект, связанный с рекристаллизацией продукта, а при температуре прокаливания 780°C происходит разложение  $Zn_{1-x}Cu_xSnO_3$ , которое можно представить следующей схемой



### Литература

1. Wei, J.-L.; Jin, X.-Y.; Yu, M.-C.; et.al. *J. Electron. Mater.*, 2021, 50(8), 4945–4953.
2. Yang, J.; Liu, J.; Xu, Y.; Li, X.; Wu, J.; Han, Y.; Zhang, X. *J. Mater. Chem. C.*, 2019, p.9.
3. Yu, S.; Jia, X.; Yang, J.; Wang, S.; Li, Y.; Song, H. *Mater. Lett.*, 2021, 291, 129531.

Работа выполнена: при финансовой поддержке Государственного задания Министерства науки и высшего образования России (FSUN-2023-0008).

# Исследование зонной структуры и оптических свойств молибдата уранила методами спектроскопии и *ab initio* расчётов

Артоболевский С.В.<sup>1,2</sup>, Чичеватов Г.Д.<sup>2,3</sup>, Медведев М.Н.<sup>1</sup>

1 - АО «ВНИИИМ имени академика А.А. Бочвара», Россия, 123098, Москва, Рогова ул., 5а

2 - МФТИ (НИУ), Россия, 141701, Московская обл., Долгопрудный, Институтский пер., 9

3 - ОИВТ РАН, Россия, 125412, Москва, Ижорская ул., 13с2

e-mail: svartobolevsky@bochvar.ru

Экспериментальное изучение физико-химических свойств соединений актиноидов часто является трудной задачей. Поэтому актуальным представляется привлечение методов атомистического моделирования, в том числе — расчетов с помощью теории функционала плотности (DFT). Целью настоящей работы стала оценка применимости метода DFT+U(+SOC) для изучения свойств молибдата уранила — перспективного продукта [1] технологии пирохимической переработки облученного ядерного топлива — на основании верификации по экспериментальным данным.

UO<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> получали методом твердофазного синтеза спеканием порошков UO<sub>2</sub> и MoO<sub>3</sub> при температуре 750°C в течение 16 часов. Фазовая однородность подтверждалась методом рентгенофазового анализа при помощи порошкового дифрактометра Colibri с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. По спектрам диффузного отражения (СДО/DRS, рисунок 1, слева) с помощью построения Тауца найдена ширина запрещенной зоны около 3.3 эВ.

DFT-расчеты выполнялись с параметрами и функционалом, установленными по наилучшему воспроизведению структуры PCA [2] (макс. отклонение параметра решетки 4%, угла – менее 0.1%, отн. изменение межатомного расстояния – менее 10%). Рассчитана плотность электронных состояний (DOS) и зонная структура UO<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> с непрямой запрещенной зоной около 3.1 эВ (рисунок 1, справа), в хорошем согласии с экспериментом.

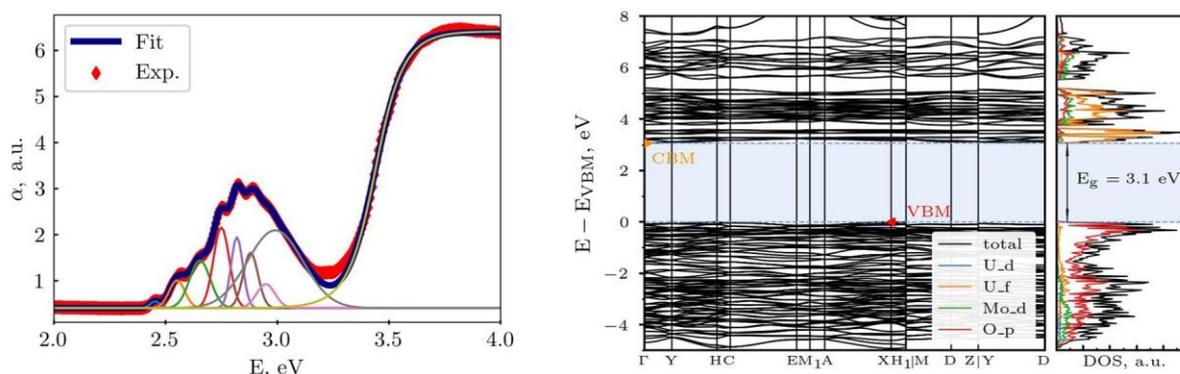


Рисунок 1. Коэффициент поглощения, полученный по результатам DRS, и рассчитанные электронная зонная структура и DOS UO<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

## Литература

1. Устинов О.А. *Атомная энергия*, 1997, 82(2), 100.
2. Серёжкин В.Н., Ковба Л.М., Трунов В.К., *Кристаллография*, 1972, 17(6), 1127.

# Плазмохимический синтез IGZO в качестве тонкопленочных сенсоров NO<sub>x</sub>

Телегин С.В.<sup>1</sup>, Сафронова С.С.<sup>1</sup>, Мочалов Л.А.<sup>2</sup>, Асабина Е.А.<sup>1</sup>

1 - ННГУ, Нижний Новгород, Россия

2 - НИИ химии ННГУ, Нижний Новгород, Россия

e-mail: elena.asabina@inbox.ru

Постоянно растущая индустриализация и использование ископаемых видов топлива приводят к увеличению содержания загрязнений в атмосфере. Электростанции, предприятия и автомобили загрязняют окружающий воздух вредными газами: оксидами углерода, сероводородом, диоксидом серы и оксидами азота (NO<sub>x</sub>). В ходе недавних медицинских исследований установлено, что контакт с высокими концентрациями NO<sub>2</sub> (>100 ppm) приводит к значительным повреждениям органов дыхания (горла и легких) и зрения, вызывая катаракту [1]. Поэтому необходимы высокочувствительные и селективные сенсоры для мониторинга и определения NO<sub>x</sub> на открытом воздухе и в помещениях. Наиболее перспективными газовыми сенсорами являются полупроводниковые на основе оксидов металлов. Таким материалом является оксид индия-галлия-цинка (IGZO) [2].

Целью данной работы является определение оптимальных условий плазмохимического осаждения и исследование морфологии поверхности и элементного состава полученных тонких пленок IGZO для создания газочувствительного сенсора NO<sub>x</sub>.

Тонкие пленки системы IGZO были впервые получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) на подложках из высокочистого полированного с-сапфира. В качестве источников макрокомпонентов были использованы металлический высокочистый галлий, высокочистый индий и высокочистый цинк. Низкотемпературная неравновесной плазма индуктивного-связанного ВЧ (40.68 МГц) разряда при пониженном давлении (0.1 Торр) инициировала химические превращения между исходными веществами. В качестве плазмообразующего газа использована смесь аргона, водорода, кислорода или паров воды. Результаты профилометрии синтезированного образца IGZO свидетельствуют о низкой шероховатости и высоком качестве образца. Элементный состав проанализирован на сканирующем электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL) с рентгеновским микроанализом (детектор X-MaxN 20 (Oxford Instruments)). Данные картирования по элементам свидетельствуют о равномерном распределении элементов и отсутствию примесей на поверхности образца.

Таким образом, плазмохимический синтез является наиболее перспективным методом получения тонких пленок системы IGZO, благодаря высокой скорости осаждения, возможности равномерного осаждения на большие площади, низкой температуре осаждения и высокому качеству получаемых пленки.

## Литература

1. Schraufnagel D.E., Balmes J., Cowl C.T. et.al. *Chest.*, 2018, 155, 417-426.
2. Eadi S.B., Shin H.J., Kumar P.S. et.al. *Chemosphere*, 2021, 284, 131287.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00053 «Разработка научных основ технологии получения хеморезистивных материалов для электронного носа на основе сложных наноструктурированных оксидных матриц». Исследования выполнены с использованием инфраструктуры Учебного дизайн-центра электроники ННГУ им. Н.И. Лобачевского, созданного в рамках реализации федерального проекта «Подготовка кадров и научного фундамента для электронной промышленности».*

## **Влияние основных параметров процесса плазмохимического синтеза на свойства нанопорошков системы вольфрам-углерод**

Асташов А.Г., Самохин А.В., Синайский М.А., Фисунов Д.В.,  
Калашников Ю.П., Литвинова И.С.

*ИМЕТ РАН, Москва, Россия*

*e-mail: a.astashov@imet.ac.ru*

Нанопорошок системы вольфрам-углерод является перспективным прекурсором для изготовления нанопорошка монокарбида вольфрама — ключевого элемента для производства наноструктурных твердых сплавов на основе карбида вольфрама для высококачественного режущего инструмента. Разработка эффективного процесса и оборудования для получения нанопорошка системы вольфрам-углерод позволит снять ограничения на производство наноструктурных твердых сплавов.

Представлены результаты исследований синтеза нанопорошка системы вольфрам-углерод в плазме электродугового разряда при взаимодействии дисперсного оксида вольфрама с метаном и водородом в потоке плазмы различного состава.

Изучено влияние таких параметров процесса, как состав плазмообразующего и других технологических газов, конструктивное исполнение процесса, концентрации исходных компонентов и энергетических характеристик процесса на фазовый, дисперсный и химический состав получаемого нанопорошка.

*Работы выполнены в рамках государственного задания 075-00320-24-00.*

# Раствор-расплавная кристаллизация, термическая стабильность и люминесцентные свойства кристаллов редкоземельно-алюминиевых диметаборатов $\text{RAl}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$ (R=La-Nd)

Афанасьев А.Е., Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Волкова Е.А.

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

e-mail: aafanasik@yandex.ru

Методом раствор-расплавной кристаллизации выращены монокристаллы редкоземельно-алюминиевых диметаборатов с La, Ce, Pr и Nd катионами и примесями  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$ , являющиеся синтетическими аналогами минерала пепроссиита) [1,2]. Полученные кристаллы исследованы различными методами, определены их морфологические особенности и термические характеристики, а также возможность использования таких материалов в качестве люминофоров. Воспроизводимое получение кристаллов твердых растворов заданного состава обеспечивается в системе 50 мас.% диметабората-50 мас.%  $\text{K}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$  в интервале 1000-900°C. Морфология кристаллов диметаборатов характеризуется небольшим количеством простых форм, и набор этих форм и стабильность габитуса таких кристаллов может быть диагностической характеристикой этих соединений.

Выявлены существенные ограничения, касающиеся вхождения в соответствующую позицию R-катиона диметаборатной структуры более мелких (по сравнению с лантаном) редкоземельных элементов середины редкоземельного ряда. Предел замещения лантана элементами середины ряда ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) не должен превышать 30 ат.% от позиции редкоземельного элемента. Коэффициенты распределения редкоземельных элементов закономерно снижаются по мере уменьшения радиуса катиона-примеси и составляют 0.94 и 0.56 для Eu и Tb соответственно.

Изучен механизм постепенного разложение кристаллов редкоземельно-алюминиевых диметаборатов в открытых системах при температурах ниже температур инконгруэнтного плавления, зафиксированных с помощью ДТА. Установлен различный механизм их разложения в зависимости от типа редкоземельного катиона.

Редкоземельно-алюминиевых диметаборат с тербием характеризуется зеленой эмиссией с максимальной интенсивностью при 541 нм, а также несколькими менее интенсивными пиками. В монокристалле  $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Al}_{2.07}(\text{B}_4\text{O}_{10})\text{O}_{0.6}$  отмечен интенсивный пик 543 нм, соответствующий переходу  $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ). Ион  $\text{Eu}^{3+}$  также имеет несколько пиков на длинах волн от 591 до 710 нм, причем наиболее интенсивный пик при 613 нм соответствует переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . В нашем случае наиболее интенсивные пики зафиксированы в области 580 и 630 нм при возбуждении в УФ при  $\lambda_{\text{возб.}} = 395$  нм, что соответствует  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$  переходам иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

## Литература

1. Della Ventura G., Parodi G., Mottana A., Chaussidon M. *Eur. J. Mineral.*, 1993,5, 53-58.
2. Capitelli F., Chita G., Leonyuk N., Koporulina E., Bellatreccia F., Della Ventura G. *Z. Kristallogr.*, 2011, 236, 219-225.

Работа выполнена при финансовой поддержке госбюджетной темы «Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии» АААА-А16-116033010121-7.

## Вариации распределения микропримесей в пирротине $Fe_{1-x}S$ от параметров синтеза

Бахадур А.М.<sup>1</sup>, Климов А.О.<sup>2</sup>, Абрамова В.Д.<sup>3</sup>, Кох К.А.<sup>2</sup>

1 - Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

2 - Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

3 - Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

e-mail: askar.bakhadur@gmail.com

Метод масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС) зарекомендовал себя как высокочувствительный (вплоть до ppb) аналитический метод для изучения элементного и изотопного состава широкого спектра веществ, в том числе, минералов. Возможность проведения анализа без этапа пробоподготовки, вкуче с масштабом области анализа от 5 мкм позволяет изучать распределение элементов в рудных минералах, археологических образцах и т.д. Однако, так же как и в жидкостном варианте ИСП-МС, данный метод требует калибровки при помощи внешнего стандарта. При этом, из-за матричного эффекта, особое внимание уделяется схожести состава изучаемого материала и синтезируемого стандарта. На данный момент уже разработаны стандарты для множества оксидных и силикатных веществ, но, в случае с сульфидами, до сих пор не решена проблема с гомогенностью распределения микропримесей, что, в основном, связано с неоптимальностью выбранной методики синтеза.

В предыдущих исследованиях мы показали, что оптимальные значения RSD% (относительное стандартное отклонение) для пирротина с микропримесями получаются при температуре отжига в 800 °С. В данной работе была проведена серия синтезов материала на основе пирротина  $Fe_{1-x}S$  при разных концентрациях микропримесей и длительности гомогенизирующего помола для определения оптимального режима. В начале был синтезирован материал матрицы пирротина с составом  $Fe_{0.91}S$ , который в последующем смешивался с элементами микропримесей в концентрациях 50 и 100 ppm по каждому элементу. Для механической гомогенизации была использована шаровая вибрационная мельница, в которой смесь матрицы и микропримесей измельчалась в течение 30, 60, 90 и 120 мин. Далее, полученные порошки прессовались и подвергались гомогенизирующему отжигу при температуре 800 °С.

По результатам ЛА-ИСП-МС было выявлено, что увеличение длительности помола приводит к более гомогенному распределению элементов примесей. При этом, у образца с концентрацией 100 ppm RSD% по многим элементам ниже 10%, но, в то же время, имеются элементы с сильно завышенными RSD%, что говорит о присутствии гетерогенных включений (рис. 1). У образца с 50 ppm отмечена более высокая гомогенность со значением RSD% около 10% по большинству элементов.

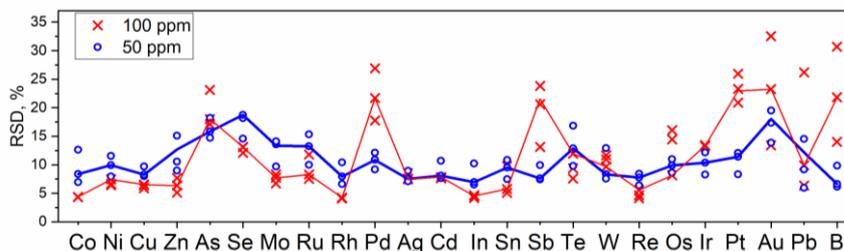


Рисунок 1. Значения RSD% по элементам примесям для образцов с начальными концентрациями в 50 и 100 ppm.

## Выявление барьеров для возрастания протонной проводимости скандата лантана при высоком уровне акцепторного допирования

Беляков С.А.<sup>1,2</sup>, Лесничёва А.С.<sup>1,2</sup>, Петрова С.А.<sup>3</sup>, Строева А.Ю.<sup>4</sup>,  
Кузьмин А.В.<sup>4</sup>

1 - ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - УрФУ, Екатеринбург, Россия

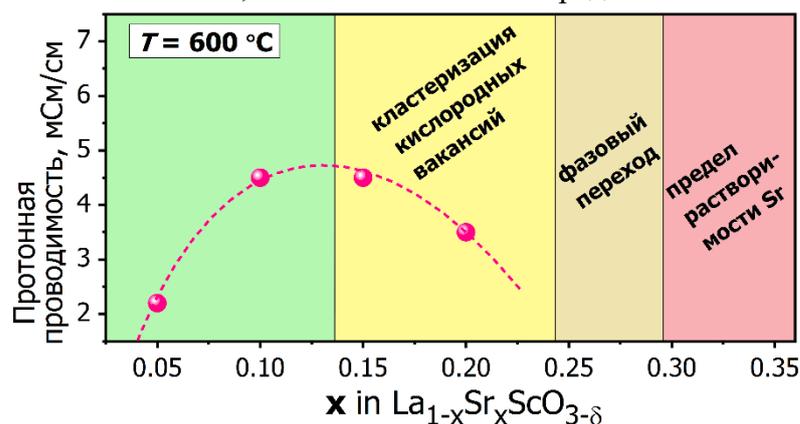
3 - ИМЕТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

4 - ВятГУ, Киров, Россия

e-mail: bca2@mail.ru

Высокотемпературная протонная проводимость в оксидных материалах вызывает большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Акцепторное допирование таких оксидов приводит к появлению кислородных вакансий, которые при взаимодействии с водяным паром образуют протонные дефекты. Транспорт протонов имеет высокую подвижность и низкие энергии активации, что позволяет использовать данные материалы в качестве твердых электролитов среднетемпературных (500-700 °С) протонно-керамических топливных элементов (ПКТЭ).

Акцепторное допирование оксидов позволяет достичь высокой концентрации носителей заряда, но часто приводит к проблемам с фазовой стабильностью материалов или взаимодействию дефектов в них. В настоящем исследовании выявлено, что Sr является оптимальным допантом для скандата лантана. Твердые растворы  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ) обладают фазовой и структурной стабильностью, высокой степенью гидратации. Составы с  $x = 0,1$  и  $0,15$  достигают протонной проводимости 5 мСм/см при 600 °С и влажности воздуха 2,8 кПа (Рисунок 1); однако для составов  $x \geq 0,15$  повышение температуры выше 500 °С приводит к резкой потере протонов. Вероятно, это связано с кластеризацией кислородных вакансий, что подтверждается аномальным увеличением термодинамических параметров гидратации, величин химического расширения и энергий активации переноса протона и иона кислорода. Таким образом, высокие как энергии активации переноса протона, так и значения химического расширения для составов  $x \geq 0,15$  могут стать проблемой при производстве и эксплуатации электролитических мембран, тогда как составы  $x \sim 0,1$  являются наиболее предпочтительными.



**Рисунок 1.** Зависимость протонной проводимости в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\delta}$  от концентрации допанта при 600 °С во влажном воздухе

Авторы благодарят центры коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН и «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов. Авторы благодарны Фарленкову А.С. за большой вклад в проведение экспериментов.

# Влияние условий полиольного синтеза на морфологию наночастиц серебра, стабилизированных оксиэтилированной карбоновой кислотой

Борисенко Т.А., Титков А.И., Воробьев А.М., Логутенко О.А.  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: tanya.borisenko.97@mail.ru

Серебряные нанопластины и нанопризмы, новый класс наноструктур с двумерной анизотропией, представляют особый интерес для применения в сенсорах и диагностике из-за их уникальных свойств [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования восстановления ионов серебра этиленгликолем в присутствии 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты (МЭЭАА) и глюкозы с целью разработки простого метода получения серебряных нанопластин. Изучено влияние скорости добавления соли серебра в раствор и влияние количества добавляемой щелочи. СЭМ микрофотографии наночастиц серебра, полученных в присутствии глюкозы  $Ag^+:NaR = 1:3$ ,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 72\text{ ч}$ ;  $Ag^+:Glu = 1:2$  (а) и влияние pH (б,в) на размер нанопластин серебра.  $Ag^+:NaR:Glu = 1:3:2$ ,  $T = 30\text{ }^\circ\text{C}$  (а) и  $Ag:NaOH = 1:0,1$  (б) и  $1:0,5$  (в) представлены на рисунке 1 [2].

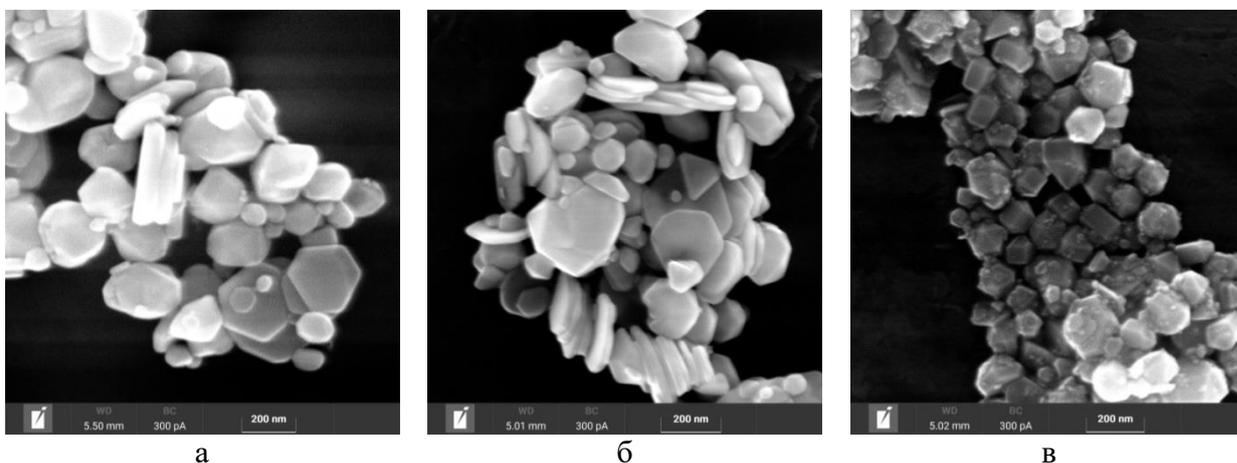


Рисунок 1. Рисунок 1. СЭМ полученных нанопластин Ag

Добавление глюкозы и NaOH способствует синтезу серебряных нанопластин и нанопризм при комнатной температуре и увеличивает их выход. Было обнаружено, что при повышении температуры серебряные нанопластины претерпевают трансформацию формы в нанопризмы.

## Литература

1. Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing/ Loiseau A, Asila V, Boitel-Aullen G, Lam M, Salmain M. // Biosensors.- 2019.
2. Glucose-assisted polyol synthesis of silver nano- and micropriams in the presence of oxyethylated carboxylic acid/ Titkov A.I., Borisenko T.A., Logutenko O.A. // Chim. Techno Acta. - 2022. - Vol. 9 (3)

## Использование электроискрового спекания для получения керамики на основе цирконата гадолиния, синтезированной методом соосаждения гидроксидов с применением механоактивации

Виноградов В.Ю.<sup>1</sup>, Дудина Д.В.<sup>2</sup>, Есиков М.А.<sup>2</sup>, Щербина О.Б.<sup>1</sup>,  
Ефремов В.В.<sup>1</sup>, Калинин А.М.<sup>1</sup>

1 - Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ «Кольский НЦ РАН», Апатиты, Россия

2 - Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: v.vinogradov@ksc.ru

Среди цирконатов редкоземельных элементов с общей формулой  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Ln – катионы РЗЭ) цирконат гадолиния  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  занимает особое положение [1]. Он обладает набором ценных с практической точки зрения характеристик: высокой термической стабильностью, химической стойкостью, большим коэффициентом термического расширения ( $11,09 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [2], высокой температурой плавления ( $2570 \text{ }^\circ\text{C}$  [3]), низкой теплопроводностью ( $1,5\text{--}2,0 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  [4]), большой ионной проводимостью ( $>1 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [5]), высокой скоростью спекания и высокой стойкостью к дефектам [6]. Большой спектр полезных свойств обуславливает широкий диапазон применения керамик  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ : термобарьерные покрытия, катализаторы, сенсоры, ионные проводники, твердопливные ячейки и матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов [1, 7-9]. Для синтеза  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  применяют методы «мокрой химии», твердофазный и механохимический методы [1, 7, 8]. Целью данной работы является получение керамики на основе цирконата гадолиния, синтезированной из гидроксидного прекурсора с применением и без применения механоактивации (МА), методом электроискрового спекания (ЭИС).

ЭИС проводили на установке SPS Labox 1575 apparatus (SINTER LAND Inc., Япония), скорость нагрева  $\sim 60 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ , 5 мин выдержка при давлении в 40 МПа. Керамические образцы получали как из исходного, так и из МА–прекурсора  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , полученного по методике, описанной в работе [10]. Микротвердость и модуль Юнга для керамик  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  определены методом сравнительной склерометрии, микроструктура проанализирована с помощью сканирующей электронной микроскопии. Показано, что МА способствует повышению механических характеристик керамик  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . У керамики  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , полученной из МА–прекурсора и спеченной при  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается максимальный показатель микротвёрдости ( $15,3 \pm 2,3 \text{ GPa}$ ). С повышением температуры ЭИС с  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $1550 \text{ }^\circ\text{C}$  плотность керамик возрастает, вплоть до теоретических значений.

### Литература

1. Teymourinia H. *Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials*, 2022, 77-103.
2. Wang C., Guo L., Zhang Y. et al. *Ceram. Int.*, 2015, 41, 10730-10735.
3. Karaulov A.G., Zoz E.I., Shlyakhova T.M. *Refract. Ind. Ceram.*, 1996, 37, 83-87.
4. Diaz-Guillen J.A., Dura O.J. et al. *J. Alloys Compd.*, 2015, 649, 1145-1150.
5. Diaz-Guillen J.A., Fuentes A.F. et al. *J. Power. Sources*, 2009, 186, 349-352.
6. Cao X.Q., Vassen R., Stöver D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, 24 (1), 1-10.
7. Duarte W., Vardelle M., Rossignol S. *Ceram. Int.*, 2016, 42, 1197-1209.
8. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M. et al. *J. Alloys Compd.*, 2018, 767, 1164-1185.
9. Ewing R.C., Waber W.J., Lian J. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, 5949-5971.
10. Kalinkin A.M., Vinogradov V.Yu. et al. *Chem. Pap.*, 2020, 74, 1161-1170.

## Получение защитных покрытий на основе частиц малослойного графена методом химической сшивки

Возняковский А.А.<sup>1</sup>, Возняковский А.П.<sup>2</sup>, Посылкина О.И.<sup>3</sup>,  
Подложнюк Н.Д.<sup>1</sup>, Калашникова Е.И.<sup>1</sup>, Кидалов С.В.<sup>1</sup>, Овчинников Е.В.<sup>4</sup>

1 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

2 - ФГБП "НИИСК", Санкт-Петербург, Россия

3 - Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь

4 - ГГУ имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь

e-mail: alexey\_inform@mail.ru

Графеновые наноструктуры (ГНС) за счет своих рекордных характеристик являются одними из наиболее перспективных материалов для создания покрытий нового поколения. Однако, не смотря множество публикаций их применение на практике до сих пор не произошло как по причине несовершенства существующих методик синтеза ГНС, которые не позволяют синтезировать большие объемы с высоким качеством и низкой себестоимостью, так и по причине сложности самих методик синтеза покрытий на основе ГНС.

В данной работе представлена оригинальная методика синтеза покрытий на основе малослойного графена (МГ, не более 5 слоев) [1] синтезированного из циклических биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) методом химической сшивки по функциональным группам. Для формирования сшитых графеновых структур графена (графеновых покрытий), была применена на практике тройная система: графеновые частицы/диизоцианат/диол.

Было экспериментально показано, что синтезированное покрытие эффективно защищает стальную подложку от негативного воздействия сильных кислот (рисунок 1).



Рисунок 1. Испытание к стойкости к кислотам стальной подложки (1) и покрытия на основе МГ (2)

### Литература

1. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. *Nanomaterials*, 2022, 12 (4), 657.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов БРФФИ №Т23РНФМ и РНФ 24-49-10014.

## Применения малослойного графена синтезированного в условиях СВС процесса

Возняковский А.А.<sup>1</sup>, Возняковский А.П.<sup>2</sup>, Подложнюк Н.Д.<sup>1</sup>,  
Калашникова Е.И.<sup>1</sup>, Кидалов С.В.<sup>1</sup>, Овчинников Е.В.<sup>3</sup>

1 - ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

2 - ФГБП "НИИСК", Санкт-Петербург, Россия

3 - ГГУ имени Янки Купалы, Гродно, Беларусь

e-mail: alexey\_inform@mail.ru

Графеновые наноструктуры (ГНС) за счет своих рекордных характеристик уже давно успешно испытываются исследователями в различных отраслях от композиционных материалов до сорбентов и медицины. Однако, не смотря множество публикаций их применение на практике до сих пор не произошло по ряду причин, в первую очередь, из-за несовершенства существующих методик синтеза невозможно синтезировать большие объемы ГНС с высоким качеством и низкой себестоимостью. Поэтому множество исследователей ищут новые методики синтеза ГНС.

Нами была разработана новая методика синтеза ГНС, а именно малослойного графена (МГ, не более 5 слоев) [1] из циклических биополимеров в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). За счет технической простоты и дешевизны реагентов (в качестве исходного сырья могут применяться различные отходы такие как лигнин, кора, стебли Борщевика и т.д.) данная методика является легко масштабируемой и уже на лабораторном уровне позволяет получать более 10 кг/мес. Важной особенностью метода является отсутствие дефектов Стоуна-Уэльса в синтезированном МГ [2].

Было экспериментально показано, что синтезированный МГ является эффективной добавкой при создании металлокомпозитов, полимеркомпозитов в т.ч. получаемых методами 3D печати, в качестве сорбентов и энтеросорбентов для очистки воды от радионуклидов и микотоксинов, при создании СОЖ, при создании катодов для низкороговой полевой эмиссии, в качестве матрицы при создании многоразовых каталитических систем, для повышения эффективности пиротехнических составов и т.д.

### Литература

1. Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. *Nanomaterials*, 2022, 12 (4), 657.
2. Voznyakovskii A.P., Neverovskaya A.Yu., Vozniakovskii A.A., Kidalov S.V. *Nanomaterials*, 2022, 12 (5), 883.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №23-79-10254.*

## Азотирование порошка железа в режиме СВС

Волченко Е.И., Барина Т.В., Алымов М.И.

ИСМАН, Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8  
e-mail: volchenko\_ei@ism.ac.ru

Нитриды железа представляют интерес в связи с высокой намагниченностью насыщения, коррозионной стойкостью и износостойкостью. Они могут использоваться в качестве перспективных магнитных материалов, покрытий конструкционных сталей и в качестве лигатур для производства азотистых сталей специального назначения. Нитриды железа преимущественно получают в проточных печах в среде аммиака [1]. Однако данный метод обладает недостатками: длительностью процесса (от нескольких часов до нескольких суток), сложным и энергоемким производством. В качестве альтернативного метода для получения нитридов железа может быть использован метод СВС. Однако получение порошков нитрида железа в режиме классического СВС невозможно. Реакция взаимодействия железа с азотом отличается низким тепловыделением, недостаточным для протекания химических реакций в режиме СВС. Для осуществления слабоэкзотермичных реакций предложен термически сопряженный процесс СВС (синтез с химической печью, далее по тексту ХП) [2].

В работе использовали порошок карбонильного железа (Fe) сферической формы (BC-1, дисперсность 3-8 мкм). В качестве источника активного азота использовали карбамид (30 мас. %), который смешивали с порошком железа. Для организации термически сопряженного процесса СВС в качестве ХП использовали смеси составов  $5\text{Ti}+3\text{Si}$  ( $T_r=2400\text{ K}$ ) и  $\text{Ti}+\text{C}$  ( $T_r=3210\text{ K}$ ). Синтез проводился в реакторе высокого давления в среде азота (1,5 МПа).

Цель работы: исследование влияния соотношения массы ХП и железа.

Установлено, что существует оптимальное соотношение ХП:Fe для достижения максимального выхода  $\text{Fe}_x\text{N}$  ( $x=3-4$ ), ниже которого азотирование железа не происходит, а выше – в продуктах синтеза возрастает доля  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Показано, что при азотировании порошка Fe в сопряжении с ХП состава  $\text{Ti}+\text{C}$  максимальный выход  $\text{Fe}_x\text{N}$  ( $x=3-4$ ) составил 60-62 мас. % (при соотношении  $2\text{ХП}:1,5\text{Fe}$ ). При азотировании порошка Fe в сопряжении с ХП состава  $5\text{Ti}+3\text{Si}$  максимальный выход  $\text{Fe}_x\text{N}$  составил 56-59 мас. % ( $2,5\text{ХП}:1\text{Fe}$ ). Доля  $\text{Fe}_3\text{C}$  в обоих случаях варьируется в пределах 25-33 мас. %. Азотированные продукты представляют собой композицию ядро-оболочка  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}_x\text{N}$ , где ядро – железо.

### Литература

1. Ковалев Е.П., Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А. Низкотемпературный синтез микронных порошков нитридов системы Fe–N // Перспективные материалы. 2013. №. 7. с. 61-66.
2. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Доклады академии наук. 2010. Т. 434. №. 4. с. 489-492.
3. Han, M. Thermal stability of laser-produced iron nitrides / M. Han, E. Carpene, F. Landry, K.-P. Lieb, P. Schaaf // J. Appl. Phys. 2001. V.89(8). 15 April. P.4619—4624.

# Высокоскоростная съемка сварочного зазора, заполненного различными газовыми средами (форвакуум, аргон)

Волченко Е.И.<sup>1</sup>, Малахов А.Ю.<sup>1</sup>, Ниёзбеков Н.Н.<sup>1</sup>, Денисов И.В.<sup>1</sup>,  
Шахрай Д.В.<sup>2</sup>, Сосиков В.А.<sup>2</sup>

1 - ИСМАН, Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

2 - ФИЦ ПХФ и МХ РАН, Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка, пр-т

Академика Семенова, 1

e-mail: volchenko\_ei@ism.ac.ru

В процессе сварки взрывом между свариваемыми пластинами образуется область ударно-сжатого газа (УСГ). Она оказывает влияние на качество полученного материала (структура и свойства сварного соединения). При сварке взрывом на воздухе у некоторых сплавов на поверхности образуется оксидная пленка, препятствующая образованию сварного соединения, что приводит к необходимости использования инертных газовых сред.

Цель настоящей работы: исследование влияния различных газовых сред на скорость и температуру области УСГ в сварочном зазоре.

В рамках работы проведено 2 эксперимента, с аргоном ( $10 \cdot 10^4$  Па) и форвакуумом ( $2 \cdot 10^4$  Па) в зазоре между основным и метаемым листом. По методике, приведенной в работе [1] был произведен расчет температуры области УСГ. Расчет скорости области УСГ производился по полученной серии снимков с высокоскоростной камеры. По результатам эксперимента в форвакууме средняя скорость и температура области УСГ составила  $2600 \pm 100$  м/с и 613 К соответственно, а в аргоне  $3000 \pm 100$  м/с и 3835 К соответственно. На рисунке 1 показаны скорость и температура области УСГ в различных газовых средах.



Рисунок 1. Скорость и температура области УСГ в различных газовых средах

Установлено, что состав газовой среды напрямую влияет на скорость и температуру области УСГ в сварочном зазоре. В форвакууме скорость области УСГ соответствует скорости детонации взрывчатого вещества, тогда как в газовых средах при атмосферном давлении она уже значительно выше за счет образования ударной волны, вызванной быстрым сжатием газа перед областью УСГ.

## Литература

1. Malakhov, A.; Denisov, I.; Niyozbekov, N.; Saikov, I.; Shakhray, D.; Sosikov, V.; Emelyanov, A. Theoretical and Experimental Studies of the Shock-Compressed Gas Parameters in the Welding Gap. *Materials* 2024, 17, 265. <https://doi.org/10.3390/ma17010265>

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00446, <https://rscf.ru/project/23-19-00446/>.

## Получение и исследование коллоидных растворов слоистых 2D материалов со структурой валлериита

Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Карпов Д.В., Томашевич Е.В., Борисов Р.В.,  
Карачаров А.А., Лихацкий М.Н.

*Институт химии и химической технологии – обособленное учреждение ФИЦ КНЦ СО РАН,  
660036, г. Красноярск, Россия  
e-mail: yekspatz@ya.ru*

Минералы группы валлериита представляет собой слоистый минерал, сложенный из чередующихся повторяющихся положительно заряженных слоев  $\text{Cu}_{1-y}\text{Fe}_y\text{S}_2$  и отрицательно заряженных бруситоподобных слоев типа  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2$ . Минералы данного типа известны давно, однако, в природе встречаются в виде тонких вкраплений и не поддаются выделению в чистом виде для исследований и их потенциального применения. Уникальная и настраиваемая 2D структура валлериитовых материалов позволяет ожидать таких же особенных свойств от таких материалов. В данной работе методом автоклавного синтеза впервые были получены нанопластины чистофазного валлериита и его аналогов с различным уровнем допирования, имеющие типичную слоистую структуру со средним межатомным расстоянием 1.1 нм, латеральными размерами 50–200 нм и толщиной 10–25 нм. Исследование гидрозолей валлериита методом DLS показало, что с использованием Al в качестве допанта гидродинамические диаметры частиц изменялся примерно с 150 нм до 70 нм, что согласуется с данными ПЭМ. Зета-потенциал частиц варьировался от -20 мВ до -35 мВ и практически не зависел от pH в диапазоне от 3 до 11, где при  $\text{pH} < 3$  происходило растворение с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ . Использование в качестве стабилизатора раствора цитрата натрия приводило к изменению зета-потенциала вплоть до -60 мВ и образованию стабильных гидрозолей валлериита.

UV-vis-NIR спектры гидрозолей валлериита имели максимумы поглощения при 520 нм (2,5 эВ) и 600–700 нм (2 эВ) для частиц, полученных с использованием Al и без него соответственно. Вероятнее всего, максимум поглощения возникает в данном материале из-за квазистатического диэлектрического резонанса ввиду присутствия примесной подзоны из состояний  $t_{2g}\beta$  Fe 3d полосы внутри запрещенной зоны. Анализ графиков Таука дал значения ширины запрещенной зоны  $0,6 \pm 0,1$  эВ для непрямого перехода почти для всех образцов, соответствующего сульфидной подрешетке; для бруситной подрешетки полученные значения ширины прямого оптического перехода варьируют, в зависимости от природы и степени модификации/легирования, в пределах 3,6–4,2 эВ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 22-13-00321.*

## Метод химического осаждения из растворов: материалы и применения в микроэлектронике

Воротиллов К.А., Сигов А.С.

МИРЭА - Российский технологический университет  
e-mail: vorotilov@mirea.ru

Метод химического осаждения из растворов (CSD – Chemical Solution Deposition) включает в себя группу технологических процессов формирования тонких пленок из жидких источников путем нанесения на подложку методом центрифугирования с использованием различных химических процессов – золь-гель, разложения металлоорганических соединений и пр. До настоящего времени данный метод весьма ограниченно использовался в процессах микроэлектронного производства (органосиликатные стекла для процессов планаризации рельефа, сегнетоэлектрические перовскиты для устройств памяти). Повышение степени интеграции и приближение к физическому пределу уменьшения минимальных размеров поставили перед индустрией барьеры на пути дальнейшего скейлинга. В настоящем докладе мы покажем, что CSD является эффективным методом создания материалов для перспективных устройств микроэлектроники.

Одной из подобных трудноразрешимых задач, которую отрасли долгое время не удается решить, является создание диэлектрических материалов с низкой величиной диэлектрической проницаемости (low- $k$ ) для систем многоуровневой металлизации интегральных схем. В настоящее время в качестве изолирующего диэлектрика используют пористые органосиликатные стекла (ОСС), в которых часть кремний-кислородного каркаса заменена на терминальные метильные группы. Однако увеличение пористости в ОСС ограничено деструкцией их механических свойств. Данное ограничение можно преодолеть, используя периодические мезопористые органосиликаты, формируемые методами молекулярной самосборки. Такой материал представляет из себя неорганически-органический гибрид, в котором наряду с кремний-кислородным каркасом присутствуют мостиковые метиленовые, этиленовые или бензольные группы для упрочнения каркаса, а также терминальные метильные группы для гидрофобизации поверхности пор [1,2].

Методы молекулярной самосборки позволяют также получить различные мезопористые материалы и композитные пленочные наноструктуры с нелинейными свойствами для устройств приема и обработки информации [3,4]. В докладе предполагается обсудить научные подходы к решению данных задач.

### Литература

1. Vishnevskiy A. et al, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2024, 363, 112783.
2. Rezvanov A. A., et al, *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 290, 126571.
3. Delimova L. et al, *Materials*, 2023, 16 (14), 5171.
4. Atanova A. et al, *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105, 639.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-79-30016.*

# Применение сверхбыстрой сканирующей калориметрии для изучения полиморфизма $\beta$ -циклодекстрина и фармацевтически активных компонентов

Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К.  
Казанский федеральный университет, Казань, Россия  
e-mail: muhammet.gabdulhayev@mail.ru

Преимуществом сверхбыстрой сканирующей калориметрии по сравнению с обычной ДСК является возможность использования небольших образцов массой 0,1-1 мкг, а также значительно меньшее время, необходимое для измерений, которое составляет менее нескольких секунд<sup>1</sup>. Применение этого метода для изучения полиморфизма открывает новые возможности в области скрининга полиморфов, термодинамики твердого тела, кинетики фазовых переходов.

В настоящей работе с применением сверхбыстрой сканирующей калориметрии была изучена возможность определения энтальпии и истинной температуры плавления полиморфов  $\beta$ -циклодекстрина, который в условиях эксперимента с применением обычной калориметрии испытывает термодеструкцию ниже температуры плавления. Также этот метод был использован для детектирования температур плавления полиморфов лекарственных веществ фенилбутазона, оланзапина и кофеина, испытывающие при нагреве последовательные фазовые переходы в узком температурном интервале. Полиморфы веществ дополнительно были охарактеризованы с применением совмещенного метода термогравиметрии и дифференциально сканирующей калориметрией с масс-спектрометрическим анализом отходящих газов, порошковой рентгеновской дифрактометрии, оптической микроскопии.

В рамках работы были предложены способы приготовления полиморфов  $\beta$ -циклодекстрина, лекарственных веществ фенилбутазона, оланзапина и кофеина. С применением сверхбыстрой сканирующей калориметрии определены их энтальпия и температура плавления.

## Литература

1. Gabdul Khaev M.N., Ziganshin, M. A., Buzyurov, A. V., Schick, C., Solovieva, S. E., Popova, E. V., Gubaidullin A.T., Gorbachuk, V. V. *CrystEngComm.*, 2020. 22(42), 7002.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20024.*

# Получение слоев твёрдых растворов $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$ и $\text{InP}_{1-y}\text{As}_y$ за счет твердофазных реакций замещения в пластинах GaAs и InP

Гагис Г.С., Васильев В.И., Бер Б.Я., Казанцев Д.Ю., Токарев М.В.,  
Кучинский В.И.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Ioffe Institute), 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
e-mail: gsgagis@mail.ioffe.ru

В монокристаллических пластинах GaAs и InP осуществлялось твердофазное замещение элементов пятой группы: в GaAs - фосфором при 700 – 740 °С, в InP – мышьяком при 660 °С в течение 60 – 70 минут, при этом формировались твёрдые растворы  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$  и  $\text{InP}_{1-y}\text{As}_y$  соответственно. Замещающие элементы P или As поставлялись к поверхностям монокристаллических пластин в виде паров, источником которых были растворы-расплавы GaP или InAs в олове. Монокристаллическая пластина и раствор-расплав находились в двух разных сообщающихся камерах графитовой кассеты, закрытой графитовой крышкой. Подробно реализация процесса твердофазного замещения описана нами в [1].

При температурах проведения технологического процесса, частично разрушаются ковалентные связи в кристаллической решётке исходной пластины  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , и высвободившиеся атомы  $\text{B}^{\text{V}}$  мигрируют к поверхности пластины, где образуют летучие молекулы, а на их место встраиваются замещающие элементы  $\text{C}^{\text{V}}$ . Если условия протекания процесса твердофазного замещения таковы, что количество замещающих атомов  $\text{C}^{\text{V}}$  достаточно для восполнения потери исходных атомов  $\text{B}^{\text{V}}$ , то формируется твёрдый раствор изовалентного замещения  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}_{1-z}\text{C}^{\text{V}}_z$ .

Характер проникновения атомов  $\text{C}^{\text{V}}$  в исходную пластину  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  исследовался методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), с помощью которого были получены профили распределения замещающих химических элементов по глубине  $d$  полученных образцов (рис.1).

Количество встроившихся атомов  $\text{C}^{\text{V}}$  и глубина их проникновения зависят как от химической природы пластины  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  и элемента  $\text{C}^{\text{V}}$ , так и от условий проведения технологического процесса: температуры и длительности процесса, а также давления паров элемента  $\text{C}^{\text{V}}$ , которое зависит от температуры в графитовой кассете и концентрации  $\text{C}^{\text{V}}$  в растворе-расплаве.

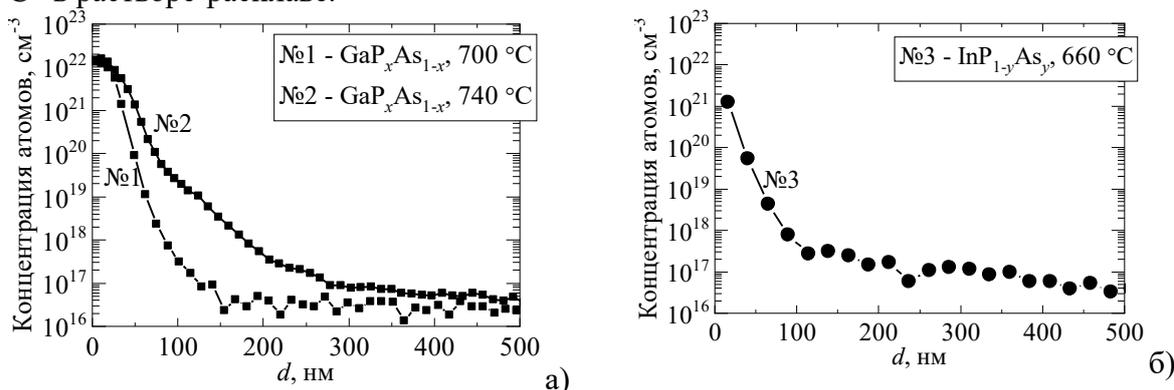


Рисунок 1. Профиль распределения фосфора в  $\text{GaP}_x\text{As}_{1-x}$  (а) и мышьяка в  $\text{InP}_{1-y}\text{As}_y$  (б).

## Литература

1. Васильев В.И., Гагис Г.С, Кучинский В. И., Данильченко В. Г. *ФТП*, 2015, 49(7), 984.

Исследования методом ВИМС проводились с использованием оборудования ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемом Министерством науки и высшего образования России

## Оксидные пленки, полученные двухступенчатым анодированием Nb

Горбачева А.А., Яковлева Н.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Шульга А.М.,  
Чупахина Е.А.

Петрозаводский государственный университет  
e-mail: nastena.gorbacheva2010@gmail.com

Известно [1,2], что электрохимическим анодированием в зависимости от условий процесса на поверхности Nb могут быть сформированы как плотные (или барьерные) так и самоорганизованные АОП, содержащие регулярно расположенные наноразмерные структурные элементы (поры). Представляет интерес реализовать методику комбинированного анодирования ниобия, разработанную ранее для Al [3,4], при которой на 1-ой стадии на поверхности металла формируется самоорганизованная пористая АОП, а на 2-ой – осуществляется ее повторное анодирование (реанодирование) в барьерообразующем электролите. На Nb такая методика применяется впервые, но можно предположить, что она позволит сформировать анодно-оксидное покрытие, сочетающее отличные диэлектрические свойства барьерного оксида с высокой удельной поверхностью нанопористого, что откроет возможности разработки новых наноконденсаторных устройств.

В данной работе были предложены следующие условия комбинированного анодирования: 1-я стадия (формирование пористой АОП) – 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1%HF при U<sub>a</sub>=20В, 1 ч; 2-я стадия (реанодирование) – 0.06% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при j<sub>a</sub>= 1 мА/см<sup>2</sup> до различных напряжений (U<sub>ра</sub> = 50, 80, 100, 150, 200 и 250 В). Исследование рельефа поверхности образцов проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Для изучения электрофизических параметров оксидного слоя после 1-ой и 2-ой стадий процесса использовался метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Измерения выполнялись с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в водном растворе 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Ход зависимостей U<sub>a</sub>(t) для первой стадии типичен для образования пористой АОП на Nb, характеризуясь значением стационарной плотности тока j<sub>см</sub>= 0.73±0.14 мА/см<sup>2</sup>. Для 2-ой стадии при достижении напряжения в диапазоне от 50 до 200 В фиксируется спад тока до значений 30–150 мкА/см<sup>2</sup>. Показано, что в результате 1-ой стадии анодирования формируется регулярная пористая АОП толщиной не более 500 нм [2] с диаметром пор d<sub>p</sub>=(10–15) нм. После реанодирования при напряжениях от 50 до 200 В морфология поверхности оксидного слоя по-прежнему характеризуется наличием открытой пористости, т.е. полного заполнения пор не происходит. Методом ЭИС установлено, что после 2-ой стадии с ростом напряжения реанодирования от 50 до 200 В имеет место уменьшение емкости. Так, для частоты f=1кГц емкость АОП уменьшается от 714 до 245 нФ, что позволяет говорить об увеличении толщины квазибарьерного слоя (δ<sub>bc</sub>) примерно от 100 до 300 нм. Таким образом, результаты выполненной впервые апробация методики комбинированного анодирования ниобиевой фольги с применением АСМ и ЭИС свидетельствуют, что при использованных условиях, по всей видимости, имеет место частичное заполнение регулярных пор и увеличение толщины барьерного слоя на границе металл/оксид.

### Литература

1. Freeman, Y. Tantalum and Niobium-Based Capacitors: Science, Technology, and Applications. USA: Springer Cham, 2018. – 120 p.
2. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. *Electrochem. Commun.* 2005, 7, 97.
3. Yakovleva N.M., Yakovlev A.N., Chupakhina E.A. *Thin Solid Films.* 2000, 366, 37.
4. Чупахина Е. А., Яковлева Н. М., Яковлев А. Н. *Патент РФ 2353717.* 2009.

# Неизотермическая кинетика термолиза $[\text{Co}(\text{X})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ , $\text{X}=\text{2NH}_3$ , en (этилендиамин)

Гостева А.Н.

*Обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»  
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева  
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)  
e-mail: angosteva@list.ru*

Термическое разложение комплексных соединений – известный и широко применяемый способ получения функциональных материалов. При проведении термолиза возможно варьирование таких параметров, как газовая атмосфера, скорость нагрева и остывания, время выдержки.

Кобальт и железо – классические катализаторы для синтеза Фишера-Тропша, поэтому подбор состава комплексных солей и условий их прокаливания является актуальной задачей [1].

В ходе данной работы проведено исследование процесса изотермической кинетики термолиза  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  и  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  в атмосфере аргона, чтобы избежать влияния газовой среды на ход разложения.

Отдельного внимания заслуживает способ определения температуры прокаливания. Для быстрого определения данной температуры возможно использование подходов неизотермической кинетики. Варьируя скорости нагрева, можно определить кинетические параметры процесса термолиза, с помощью которых возможно предсказать оптимальное время и температуру прокаливания. Согласно рекомендациям ИСТАС, определены кинетические триплеты каждой стадий термолиза исследуемых комплексов. С помощью синхронного термического анализа были получены кривые нагрева со скоростями 1, 5, 10, 15, 20 К/мин в атмосфере аргона. Значения энергии активации определялись с помощью изоконверсионных подходов: анализ Фридмана и Метод Киссинджера-Акахира-Сунозы и модельных методов, в которые входили - n-мерная нуклеация по реакции n-го порядка, Авраами-Ерофеева, реакция n-го порядка с m-мощным автокатализом по продукту, расширенное уравнение Праута-Томпкинса и расширенное уравнение Сестака-Берггрена. Значения кинетических параметров, найденных с помощью изоконверсионных подходов, находятся в соответствии с значениями полученными модельными методами.

Процесс термолиза  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  состоит из 4 этапов,  $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  из 3 этапов. Конечным продуктом прокаливания первого комплекса является смесь  $\text{CoFe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , а второго -  $\text{CoFe}$ ,  $\text{Fe}$ .

В ходе проведенных исследований показано влияние лиганда катиона на ход термического разложения и физико-химические свойства продуктов термолиза.

## Литература

1. Gosteva, A.N.; Kulikova, M.V.; Ivantsov, M.I.; Grabchak, A.A.; Semushina, Y.P.; Lapuk, S.E.; Gerasimov, A.V.; Tsvetov, N.S. *Catalysts*, 2023, 13, 1475.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-29-20076.*

## ЯМР и диффузия катионов в сложных молибдатах натрия

Денисова Т.А.<sup>1</sup>, Бузлуков А.Л.<sup>2</sup>, Федоров Д.С.<sup>1,2</sup>, Медведева Н.И.<sup>1</sup>,  
Максимова Л.Г.<sup>1</sup>, Спиридонова Т.С.<sup>3</sup>, Суетин Д.В.<sup>1</sup>, Тютюнник А.П.<sup>1</sup>,  
Корона Д.В.<sup>4</sup>, Бакланова Я.В.<sup>1</sup>, Солодовников С.Ф.<sup>5</sup>, Золотова Е.С.<sup>5</sup>,  
Хайкина Е.С.<sup>3</sup>

1 - ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

3 - БИП СО РАН, Улан-Удэ, Россия

4 - УрФУ, Екатеринбург, Россия

5 - ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: secretary@ihim.uran.ru

В работе представлены результаты комплексных исследований по установлению механизма переноса ионов натрия в соединениях с шеелитовым типом структуры состава  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ ,  $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{Y, La, Bi}$ ) и в твердых растворах на их основе  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1$ ). Рассмотрена также диффузия ионов натрия в квазислоистых сложных оксидах  $\text{Na}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_6$  ( $x = 0$  и  $0.2$ ) со структурой браннерита.

На основе *ab initio* расчётов и результатов ЯМР эксперимента с привлечением данных импедансной спектроскопии показано, что перенос ионов натрия на далёкие расстояния в молибдатах натрия-циркония наблюдается при температурах выше 720 К (для  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ ) и 750 К (для  $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ ) и характеризуется высоким энергетическим барьером  $\sim 1.0$ - $1.2$  эВ. В случае  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  также обнаружены низкоэнергетические локальные перескоки с частотой  $10^5 \text{ с}^{-1}$  при температуре выше 550 К, что в спектрах ЯМР  $^{23}\text{Na}$  проявляется в возникновении дополнительной узкой линии [1].

Для молибдатов  $\text{Na}_5\text{M}(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{Y, La, Bi}$ ) и твердых растворов на их основе состава  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $x = 0.05, 0.075, 0.1$ ) установлено, что подвижность ионов  $\text{Na}^+$  увеличивается в ряду  $\text{Y} \rightarrow \text{La} \rightarrow \text{Bi}$  и зависит от величины  $x$ , т.е. числа вакансий в натриевой подрешетке. Наибольшая ионная проводимость обнаружена у состава  $\text{Na}_{4.9}\text{Bi}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}(\text{MoO}_4)_4$ , для которого значение проводимости равно  $\sigma \sim 10^{-4} \text{ См/см}$  при  $T = 720 \text{ К}$ , что сравнимо по порядку величины с молибдатами натрия-магния-алюминия со структурой NASICON [2]. Согласно первопринципным расчетам и данным ЯМР  $^{23}\text{Na}$ , механизм диффузии ионов натрия определяется перескоками атомов не только между эквивалентными позициями Na2 (16f), но в первую очередь через неэквивалентные позиции Na1 (4a) и Na2 (16f). Сделано заключение, что шеелитоподобные соединения  $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$  и  $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$  ( $\text{M} = \text{Y, La, Bi}$ ,  $x = 0, 0.05, 0.075, 0.1$ ) представляют интерес как новые материалы для твердотельных электрохимических устройств [3].

В составах  $\text{Na}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_6$  ( $x = 0$  и  $0.2$ ) со структурой браннерита обнаружена быстрая динамика  $\text{Na}^+$ : ионная проводимость достигает значений  $10^{-3} \text{ См/см}$  при  $T = 450 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Показано, что механизм диффузии меняется с ростом температуры. При  $T < 350 \text{ }^\circ\text{C}$  движение натрия происходит преимущественно вдоль кристаллографической оси  $b$ , а с ростом температуры активизируется другой тип скачков вдоль оси  $a$  (в плоскости  $ab$ ).

### Литература

1. Fedorov D.S., Buzlukov A.L., Baklanova Y.V. et al. *Ceram. Int.*, 2022, 48, 32338.
2. Бузлуков А.Л., Федоров Д.С., А.В. Сердцев и др. *ЖЭТФ*, 2022, 161(1), 53.
3. Fedorov D.S., Buzlukov A.L., Baklanova Y.V. et al. *Ceram. Int.*, 2023, 49, 40551.

## Окрашенные анодные покрытия на алюминии

Денисюк С.В.<sup>1</sup>, Андрухович И.М.<sup>1</sup>, Лугин В.Г.<sup>2</sup>

1 - ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Республика Беларусь

2 - БГТУ, Минск, Республика Беларусь

e-mail: denicuk.sv@gmail.com

В работе исследована морфология образцов и спектры зеркального отражения анодных покрытий черного цвета на алюминии, полученных методами адсорбционного и интегрального окрашивания. Исследования проведены с помощью микроскопа JEOL JSM-6510LV и с помощью спектрофотометра РВ2201 в диапазоне длин волн 200–800 нм при угле падения светового пучка 25°. Исходные образцы - пластины алюминия марки А99. Метод адсорбционного окрашивания включает этапы анодирования алюминия ( $H_2SO_4$ , 150 г/л,  $j=15$  мА/см<sup>2</sup>) с последующим заполнением пор оксида красителем DEEP BLACK DPV. Окрашивание проводили в растворе красителя (10 г/л) при температурах от 20 до 50 °С. Равномерная черная окраска поверхности образцов наблюдалась после выдержки в растворе с перемешиванием при температуре 40±2 °С в течение 15 мин. РЭМ-изображение поверхности покрытия (рис. 1а) показало повторение микрорельефа исходного анодного оксида на алюминии: наличие пор расположенных вдоль линий проката. На спектрах зеркального отражения (рис. 1в) коэффициент отражения этих покрытий составляет 3,0 от 5,0% в диапазоне от 200 до 700 нм и резко увеличивается при длинах волн больше 700 нм. Метод интегрального окрашивания включает анодирование в растворе, содержащем  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  (35,0 г/л),  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  (35,0 г/л), формалин (1,5 г/л) и лимонную кислоту (1,0 г/л) [1]. Окрашивание проводилось симметричными и асимметричными токами с соотношениями напряжений импульсов анодных и катодных процессов от 1:1,5 до 1,5:1 при частоте 50 Гц. Равномерная окраска поверхности была достигнута анодированием при синусоидальном симметричном токе и напряжении 8 В в течение 2 мин. Морфология образцов характеризуется наличием пустот (рис. 1б). В диапазоне длин волн от 200 до 670 нм коэффициент отражения покрытия составляет менее 2,5%, а в диапазоне от 350 до 440 нм – от 0,12 до 0,2% (рис. 1в).

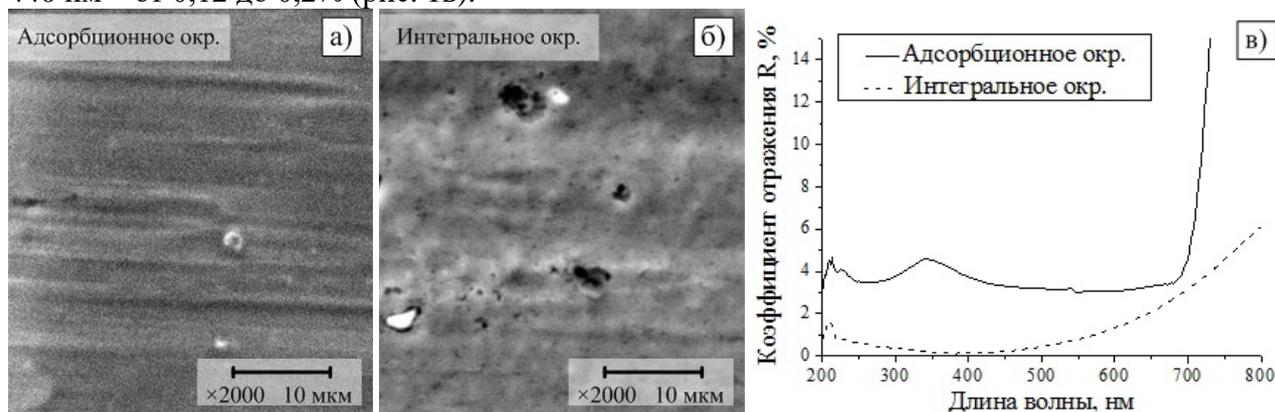


Рисунок 1. РЭМ-изображения покрытий полученных адсорбционным (а) и интегральным окрашиванием (б), и спектры их зеркального отражения (в)

### Литература

1. Беспалова Ж.И., Клушин В.А., Дьячишин А.С. Патент РФ 2-393-275, 2010.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект T23M-073.

## Особенности формирования фазы кальцита при биоцементации микротрещин в бетоне

Дергунова Е.С., Гончарова М.А.  
ФГБОУ ВО "Липецкий государственный университет"  
e-mail: dergunova14@yandex.ru

В настоящее время растет спрос на долговечные строительные материалы, способные выдержать максимальные нагрузки. Бетон является важным строительным материалом и широко используется во всем мире. Однако традиционный бетон не лишен недостатков. Трещины неизбежны, и когда вода просачивается в эти трещины, они могут вызвать дальнейший износ. Образование трещин в бетоне напрямую влияет на его долговечность, снижая прочность при сжатии, проницаемость и подверженность коррозии. Во-первых, трещины снижают прочность при сжатии, создавая слабые места, где концентрируется напряжение, что со временем приводит к нестабильности конструкции. Во-вторых, трещины повышают проницаемость, позволяя воде, химическим веществам и агрессивным агентам проникать глубже в бетонную матрицу, ускоряя процессы разрушения, такие как щелочно-кремнеземная реакция или сульфатное воздействие. В-третьих, трещины обеспечивают пути проникновения влаги и кислорода к встроенной арматуре, способствуя коррозии и возможному разрушению конструкции.

Используя возможности биоцементации, бетон, изготовленный с применением биодобавок, имеет повышенные эксплуатационные характеристики, способствующих долговечности бетонных конструкций. Такой бетон работает за счет введения определенных бактерий в бетонную смесь методами, включающими впрыскивание, перемешивание и капсулирование. Выбор бактерий основан на их способности выживать в щелочной среде, таких как *B. pasteurii*, *Bacillus cereus* и других, обладающих высокой уреазной активностью. Микроорганизмы способствуют улучшению конструктивных характеристик, таких как прочность на растяжение, водопроницаемость, поведение при напряжении-деформации, долговечность, прочность при сжатии, экономичность, способность к заживлению и воздействие на окружающую среду.

Новый метод самовосстановления включает в себя выделение бактериального кальцита в бетонных смесях для заживления трещин. В этом методе используется бактериальная минерализация, достигаемая путем расщепления мочевины и кальция с образованием карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ) в виде кальцита, который заполняет трещины шириной от 0,05 до 0,1 мм. В работе рассмотрены особенности формирования фазы кальцита при биоцементации микротрещин в бетоне, установлены различные факторы, которые указывают на то, что несущая способность бетона, изготовленного с применением добавок повысилась на 15...25 %, что сопровождается изменениями характера разрушения и прогиба, характеризующимися более высокой плотностью трещин и уменьшенной шириной.

### Литература

1. Goncharova M.A., Dergunova E.S. Features of the application of the bio-mineralization process to improve the structural and strength properties of concrete. *Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]*, 2023., (1–2), 25–31.

## Особенности золь-гель синтеза нанодисперсного диоксида титана, допированного атомами кобальта

Джакашов И.П., Федорова А.В., Селютин А.А., Щерба Т.О.  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dzhakashov.ilnur@mail.ru

Диоксид титана привлекает внимание исследователей на протяжении многих десятилетий. Это связано с оптическими, каталитическими и другими физико-химическими свойствами материалов на основе диоксида титана. Известно, что практически важные свойства диоксида титана определяются его структурой и размерами кристаллитов. Одним из перспективных способов варьирования свойств оксидных материалов является допирование атомами переходных металлов.

В работе исследуется влияние особенностей синтеза на морфологию поверхности, структуру и ширину запрещенной зоны образцов диоксида титана, допированных атомами кобальта состава  $Ti_{0.9}Co_{0.1}O_2$ . Синтез образцов осуществляли золь-гель методом в соответствии с условиями эксперимента, представленными в таблице 1.

Таблица 1. Условия синтеза образцов  $Ti_{0.9}Co_{0.1}O_2$

Номер образца	Исходные вещества	Условия изотермической выдержки	
		Температура, °С	Время, час
1	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$	300	120, 170
2	$Co(NO_3)_2, Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$	300	170
3	$CoCl_2 \cdot 6H_2O, TiCl_4$	300	170

Методом рентгенофазового анализа установлено, что при использовании в качестве исходных веществ тетраоксида титана и хлорида кобальта образуются хорошо окристаллизованные образцы, содержащие кристаллические фазы анатаза (73 %) и рутила (27 %). Использование в качестве исходных веществ нитрата кобальта и изопророксида титана тетраоксида титана и хлорида кобальта приводят к образованию мелкодисперсных образцов.

Количественный анализ полученных образцов, проведенный методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии, свидетельствует о содержании атомов кобальта, заложенных стехиометрически. Морфология поверхности образцов, исследованная методом сканирующей электронной микроскопии, существенно зависит от условий синтеза, при этом размер кристаллитов изменяется от 4.5 мкм до 240 мкм для образцов, полученных из различных исходных веществ. Для всех образцов также проведено картирование, результаты которого подтверждают равномерное распределение элементов по поверхности образцов.

Из спектров диффузного отражения рассчитана ширина запрещенной зоны полученных образцов (табл. 2).

Таблица 2. Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) для образцов  $Ti_{0.9}Co_{0.1}O_2$

Номер образца	1	2	3
$E_g, \text{эВ}$	1.62	1.53	2.78

## Получение композиционного материала с матрицей оксида циркония методом химического осаждения из газовой фазы

Дорохов А.А.<sup>1,2</sup>, Кузнецов Д.В.<sup>1,2</sup>

1 - АО «Композит», 141070, Россия, Московская область, г. Королёв, Пионерская, 4

2 - Университет науки и технологий МИСИС, 119049, Москва, Ленинский пр-кт, д. 4, стр. 1  
e-mail: dorohovalex@mail.ru

Композиционные материалы с керамической матрицей (ККМ), армированной непрерывными волокнами, обладают достаточной жесткостью, прочностью и теплостойкостью. Однако керамическая матрица имеет ряд недостатков связанные с ее хрупкостью, чтобы целиком реализовать ее потенциальные возможности, необходимо придать ей ударную вязкость.

Всемирный опыт показывает, что диссипация активации разрушения ККМ осуществляется несколькими механизмами, главными из которых является отслоение волокон и извлечение их из матрицы. Относительно слабая граница раздела фаз матрица/волокно способствует отслоению волокон и повышению вязкости разрушения композита.

В данной работе проведено получения матрицы оксида циркония в каркасе оксида кремния, на рисунке 1. В качестве прекурсора был использован ацетилацетонат циркония, который под действием термического разложения в зоне вертикального реактора разложился на твердую фазу  $ZrO_2$ , рентгено-фазового анализа демонстрирует отсутствие примеси углерода, материал состоит из таких фаз как:  $ZrO_2$  m - 29%, t - 17%, c - 11% (матрица);  $SiO_2$  - 43% (каркас). В результате термического разложения свыше  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии кислорода в количестве 3 моль на 1 моль  $Zr(acac)_4$ , произошло удаление углеродного хвоста, который в частых случаях присутствует у органических веществ при разложении. Отсутствие углерода и углерод содержащих соединений проанализировано в температурном диапазоне от  $500$  до  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . В работе выявлена закономерность, что чем больше подается кислорода в реакцию, тем больше повышается содержание фазы c- $ZrO_2$ , t- $ZrO_2$ , за счет реструктуризации m- $ZrO_2$ . При отсутствии  $O_2$  в газовой реакционной смеси происходит образование углерод содержащей примеси c-ZrC, в данном соотношении цирконий содержащих продуктов реакции будет в соотношении по результатам РФА:  $ZrO_2$  m - 53%, t - 20%, c - 7%, c-ZrC - 15%.

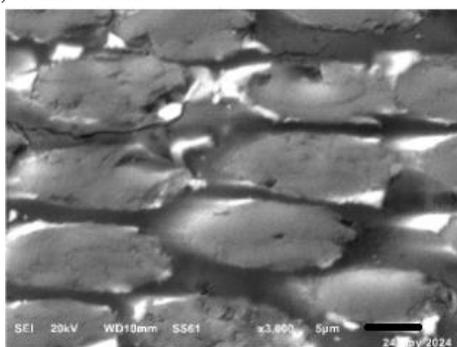


Рисунок 1. Микроструктура композиционного материала с матрицей оксида циркония

### Литература

1. Локтев Д. Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий / Е. Ямашкин // Наноиндустрия. – 2007. - №4. - С. 18-24.
2. Гельфонд Н. В. Физико-химические закономерности формирования наноструктурированных металлических и оксидных слоев в процессах химического осаждения из паров соединений металлов с органическими лигандами: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Новосибирск, 2010. – 322 с.

# Метод измерения кинетики высокотемпературной пропитки путем скоростных измерений объема впитывающихся капель: смачивание, растекание и пропитка пористого железа расплавом серебра

Жевненко С.Н., Петров И.С.

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
e-mail: zhevnenko@misis.ru

В работе предложен прямой метод изучения капиллярной пропитки пористых тел с помощью скоростных измерений формы впитывающейся капли конечного размера. В методе предполагается изотропное впитывание, и изменение объема капли на поверхности приравнивается к объему впитанной жидкости. Форма пропитавшегося объема в случае капли конечного объема предполагается приплюснутым сфероидом. В математической модели скорость изменения видимого объема, получаемая в эксперименте, сводится к скорости движения фронта жидкости в пористом теле.

Представлены результаты прямых измерений кинетики растекания, установления контактного угла смачивания и пропитки пористых тел металлическими расплавами с различным типом взаимодействия. Исследования проводили на оборудовании, сконструированном для прямых скоростных видео и термовизионных наблюдений взаимодействия расплавов с твердыми телами при высоких температурах (до 2000 °С) в вакууме ( $10^{-5}$  мм.рт.ст.) [1]. Литые и пористые тела были изготовлены из чистого железа, а в качестве расплава использовали серебро. Результаты по кинетике пропитывания были проанализированы в рамках классических моделей [2] и предлагаемой нами. Обсуждены механизмы распространения жидкости по плоской, свободной поверхности и внутри порового пространства.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания FSME-2023-0007

## Литература

1. Zhevnenko S. N., Gorshenkov M. V., Petrov I. S. Effect of B on improving wetting and imbibition of sintered porous Ta by Cu melt. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860, 157886
2. Davis S. H. and Hocking L. M. Spreading and imbibition of viscous liquid on a porous base. *Physics of fluids*, 1999, 11(1), 48

## Капиллярный метод синтеза наноразмерных МАХ-фаз на основе $\text{Cr}_2\text{GaC}$

Жевненко С.Н., Горшенков М.В.

*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
e-mail: zhevnenko@misis.ru*

МАХ-фазы уже более 20 лет являются объектом интенсивных исследований благодаря своим уникальным свойствам, характерным для керамики (стойкость к окислению при высоких температурах, относительно высокая твердость) и металлов (электропроводность, трещиностойкость). Благодаря своей ламинарной структуре фазы МАХ являются прекурсорами для получения максенов (MXenes) – двумерных материалов, подобных графену.

Синтез МАХ-фазы чаще всего происходит при высоких температурах, а синтезированная смесь содержит множество примесных фаз, требующих удаления. Открытие эффективных низкотемпературных методов синтеза МАХ-фаз и максенов является ключом к их массовому применению. В работе открыт метод получения чистых МАХ-фаз состава  $\text{Cr}_2\text{GaC}$  и  $(\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{GaC}$  с использованием микроволнового (СВЧ) реактора без дополнительного нагрева. Синтез проводится в условиях низкого вакуума в газовой смеси водорода и метана. Суть метода синтеза заключается в создании условий для капиллярного взаимодействия и растворения хромовой подложки в жидком галлии, создания активного углерода непосредственно из газовой среды (плазма  $\text{H}_2+\text{CH}_4$ ). Изменение состава макс-фазы осуществляется путем изменения состава подложки (например, с использованием хромомарганцевого сплава) или жидкого расплава на основе галлия. Синтезированная МАХ-фаза не содержит фазовых примесей, имеет толщину в несколько атомных слоев и субмикронные поперечные размеры. Характеризацию фаз проводили методами HRTEM, EDX, SEM, AFM, XRD, RM. Дифракционные методы показывают высокое совершенство фазы  $\text{Cr}_2\text{GaC}$ . В  $\text{Cr}_2\text{GaC}$  успешно введен марганец до 50% количества хрома.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-19-00657.*

## **Использование хемилюминесценции в исследованиях антирадикальной активности наноматериалов**

Зверева М.В.

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН  
e-mail: mlesnichaya@mail.ru*

Нанокompозиты являются одними из наиболее перспективных классов современных материалов с тонко настраиваемой биологической активностью. Об этом свидетельствует наличие у ряда наночастиц окислительно-восстановительной активности, направленной на ингибирование свободных радикалов и/или имитацию функций ферментов. В то же время изучение проявления этих биологических свойств невозможно без использования хорошо стандартизованных, репрезентативных методик, обеспечивающих доступность, высокую точность, чувствительность и селективность измеряемых характеристик. Методом, удовлетворяющим этим требованиям, является хемилюминесцентный анализ, который широко используется как в клиническом анализе, так и для характеристики антиоксидантной активности веществ природного или синтетического происхождения. В последнее время наметилась тенденция увеличения примеров успешного использования хемилюминесцентного анализа для изучения биологической активности наноматериалов как подходящей альтернативы спектроскопическим и электрохимическим методам. В докладе представлены примеры успешного применения методов хемилюминесценции для изучения радикал-связывающей и ферментоподобной активности наноматериалов. Обсуждаются данные о влиянии используемых реагентов (радикал-генерирующих систем, активаторов хемилюминесценции) и условий эксперимента на полученные значения, характеризующие активность наноматериалов. Кроме того, в докладе обсуждаются впервые полученные успешные примеры тестирования антирадикальной активности арабиногалактан-стабилизированных наночастиц различной природы – благородных металлов, элементных халькогенов и оксидов металлов. В работе продемонстрирована перспективность использования хемилюминесцентных методов тестирования радикал-связывающей активности благодаря их доступности, высокой чувствительности, простой интерпретации данных и высокой селективности, позволяющей наблюдать за скоростью образования или ингибирования конкретных типов свободных радикалов. Широкий выбор реагентов позволяет специфически варьировать условия эксперимента и повышать чувствительность метода конкретно для каждого аналита. Тем не менее, в каждом конкретном случае, прежде чем утверждать о наличии антирадикальной активности у материалов, зарегистрированных хемилюминесцентным методом, необходимо подтвердить наличие этой активности с привлечением других методов, в частности спектрофотометрического, вольтамперометрического и других. В целом, вышеперечисленные преимущества хемилюминесцентного анализа позволяют надеяться на его широкое распространение для тестирования биологической активности наноматериалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-26-00140.*

*Автор благодарит БАЦКП Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН за предоставленную возможность использования приборной базы.*

## **Анализ структурных характеристик кристаллических материалов, зависящих от направления, на настольном дифрактометре Колибри с двухосной хи-фи приставкой**

Иванова Т.И., Курсков А.В., Дмитриев Д.А., Степанов И.В., Черный П.П.  
АО «ИЦ «Буревестник», Россия, 197350, Санкт-Петербург, ул. Лётчика Паршина, д.3 стр.1  
e-mail: ivanovati@alrosa.ru

Исследования кристаллических объектов, требующих анализа структурных характеристик в различных направлениях, являются весьма актуальными в научном и прикладном материаловедении, в том числе при индустриальном применении рентгеновской дифракции в металлургии, машиностроении и при контроле качества технических кристаллов.

Для расширения функциональных и методических возможностей настольного дифрактометра Колибри, была разработана двухосная хи-фи приставка. В дополнение к перемещениям вертикального  $\theta$ - $\theta$  гониометра приставка обеспечивает два независимых программно-управляемых перемещения образца:

- поворот (вращение) вокруг оси  $\varphi$  в диапазоне от 0 до 360°,
- наклон по оси  $\chi$  в диапазоне от -3 до +80°.

Созданный аппаратно-программный комплекс может применяться для анализа текстур и остаточных напряжений в поликристаллических образцах, а также для экспрессного определения ориентации небольших монокристаллов и оценки их качества. При этом сохраняется возможность рутинного фазового анализа порошков и других поликристаллических объектов.

Приставка комплектуется тремя быстросъемными держателями для установки монокристаллических образцов различной формы диаметром до 30 мм, стержней длиной до 120 мм, а также кювет с порошковыми пробами.

В составе дифрактометра приставка позволяет проводить сбор данных при независимых  $\chi$ ,  $\varphi$  и  $2\theta$ -сканированиях, а также сочетать связанное  $\chi$ - $\varphi$  сканирование при фиксированном угле дифракции  $2\theta$  и  $\theta$ - $\theta$  сканирование при фиксированном положении образца в приставке по углам  $\chi$  и  $\varphi$ .

Это дает возможность определять ориентацию монокристалла, выводить в отражающее положение конкретный брэгговский рефлекс по измеренным координатам ( $\chi, \varphi$ ) и проводить  $\theta$ - $\theta$  сканирование этого рефлекса для определения межплоскостного расстояния в данном направлении.

Для анализа полученных данных были разработаны два программных комплекса - «Текстура» [1] и «Кристаллография и дифракционный анализ» со встроенной картотекой порошковых данных.

### **Литература**

1. Иванова Т. И., Николаев Д. И., Дмитриев Д. А., Степанов И. В., Чёрный П. П. Программный комплекс «Текстура» для количественного анализа преимущественной ориентации частиц металлов и сплавов дифракционными методами. *Металлург*, 2023, 7, 127-134.

## Разработка новых сорбентов из биомассы для концентрирования редкоземельных металлов: инновационный подход к выбору активаторов и модификаторов

Амерханова Ш.К., Исабекова С.У., Бельгибаева Д.С.  
Евразийский Национальный Университет, Астана, Казахстан  
e-mail: sabira\_m69@mail.ru

Современные методы синтеза, включая микроволновую обработку, открывают новые возможности для разработки эффективных сорбентов из отходов биомассы. Мировые исследования целенаправленно используют агропромышленные отходы, включая сосновые шишки, для синтеза активированного угля. Этот подход обеспечивает экономически выгодное и экологически устойчивое производство активированных углей, расширяя возможности их применения[1]. Особенное значение в этом процессе имеет тщательный подбор активаторов и модификаторов, что позволяет максимально раскрыть потенциал исходного сырья и достигнуть высокой селективности в адсорбции редкоземельных элементов. Эта особенность является ключевой для данной работы, предоставляя новые возможности для утилизации отходов и создания высокоэффективных сорбентов[2].

В данной работе представлены результаты разработки и оптимизации процесса синтеза активированных углей из сосновых шишек. Применение микроволновой обработки для модификации активных углей, выбор фосфорной кислоты в качестве активатора и металлургического шлака в качестве модификатора, обогащенного активными металлическими центрами (Fe, Al) и силанольными группами (Si). Этот выбор обусловлен стремлением найти баланс между эффективностью сорбции и затратами. По результатам исследования, эффективность наших активаторов и модификаторов подтверждена как методом динамического рассеяния света (DLS), так и рентгенофазовым анализом (РФА), что показало значительные улучшения в структуре и сорбционных свойствах материалов. Обработанные таким образом угли продемонстрировали высокую способность выборочно улавливать редкоземельные элементы, что доказывает успех нашего метода.

Правильный выбор активаторов и модификаторов является ключевым для успешного синтеза сорбентов, способных эффективно извлекать редкоземельные элементы. Данная работа демонстрирует, как инновационные подходы могут привести к значительным улучшениям в технологии переработки и использования отходов. В будущем мы планируем применить механохимическую обработку, чтобы улучшить распределение частиц металлургического шлака в структуре активированного угля[3]. Это поможет нам достичь более высокой эффективности и селективности сорбции, что станет важным новшеством нашего исследования.

### Литература

1. Grzeszczak, J., Wróblewska, A., Kamińska, A., Miądlicki, P., Sreńscek-Nazzal, J., Wróbel, R. J., Koren, Z. C., & Michalkiewicz, B. Carbon catalysts from pine cones – Synthesis and testing of their activities. *Catalysis Today*. (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.024>
2. Amerkhanova Sh.K., Shlyapov R.M., Uali A.S. The active carbons modified by industrial wastes in the process of sorption concentration of toxic organic compounds and heavy metals ions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 532. – P. 36-40.
3. Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Механохимический синтез кремнийоксиглеродных адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2014. №2.

# Формирование изотропных кристаллических фаз в оксидной системе $ZrO_2(CaO)$ при спекании в постоянном магнитном поле

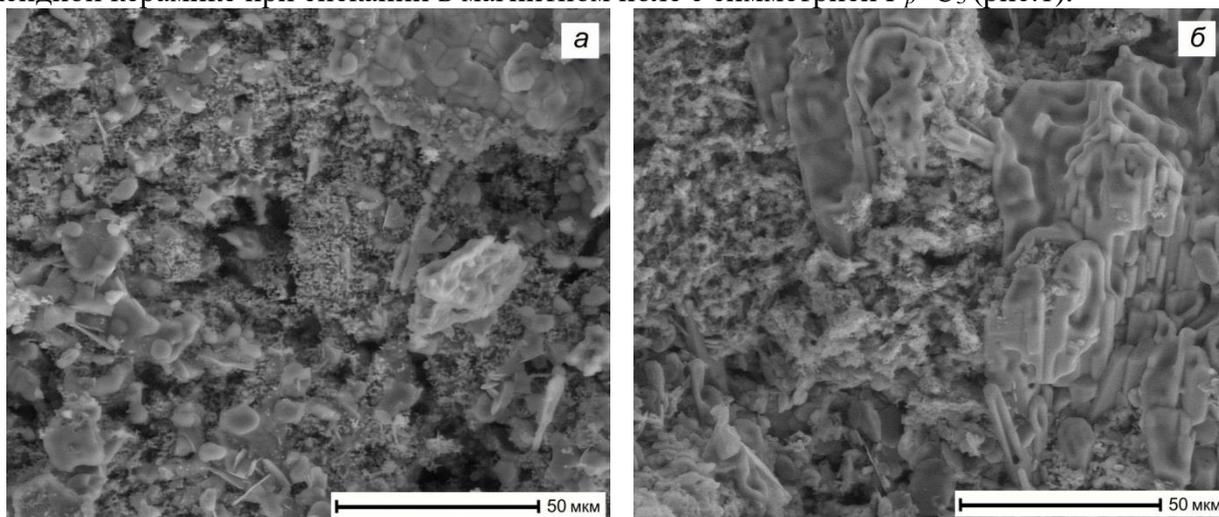
Клишин А.П.<sup>1</sup>, Гынгазов С.А.<sup>1,2</sup>

1 - ТГПУ, Томск, Россия

2 - НИ ТПУ, Томск, Россия

e-mail: aklishin@yandex.ru

Внешнее постоянное магнитное поле применено для активации процесса спекания керамических материалов на основе  $ZrO_2(CaO)$  с целью понижения высоких температур спекания и улучшения физико-механических параметров оксидной керамики [1]. Исследованы закономерности формирования изотропных кристаллических фаз (табл.1) в оксидной керамике при спекании в магнитном поле с симметрией  $F_p=C_3$  (рис.1).



**Рисунок 1.** Микрофотографии образцов  $ZrO_2(CaO)$  после обжига при  $T=1400$  °С: *a* – без наложения магнитного поля, *б* – при спекании в магнитном поле ( $B=0,02–1$  Тл,  $t_{mag}=12$  ч).

**Таблица 1.** – Фазовый состав и характеристики структуры образцов  $ZrO_2(CaO)$  после обжига  $T=1400$  °С с наложением постоянного магнитного поля/без поля

Фазовый состав	Содержание фаз, масс %	Параметр <i>a</i> , Å	Параметр <i>b</i> , Å	Параметр <i>c</i> , Å	Кристаллогр. группа	Объем ячейки <i>V</i> , Å <sup>3</sup>	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>
Кристаллическое состояние (98/75%)							
<i>o</i> *- $ZrO_2$	49/35	5,58	7,99	5,74	<i>Pcmm</i>	256,81	4,64
<i>t</i> - $ZrO_2$	8/4	3,65	–	5,15	<i>P4<sub>2</sub>/nmc</i>	68,70	5,95
<i>c</i> - $ZrO_2$	24/29	5,12	–	–	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>	134,68	6,07
<i>o</i> - $ZrO_2$	12/7	5,49	6,40	3,29	<i>Pnam</i>	116,04	7,05
<i>m</i> - $ZrO_2$	5/–	5,15	5,26	5,34	<i>P2<sub>1</sub>/a</i>	143,49	5,70
Аморфное состояние (< 3%/25%)							

## Литература

1. Klishin A.P., Ghyngazov S.A., Rudnev S. V., Zakutaev A. N., Golovanova O.A. Fabrication of zirconia ceramics by sintering in a magnetic field. *Ceram. Int.*, 2021, 47(5), 6955.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО ТГПУ, научно-исследовательский проект Е.01/2024. Автор благодарит Томский региональный центр коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета (ТРЦКП) за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

## Фотоэмиссионная и оптическая спектроскопия монокристаллов топологических изоляторов $Sb_2Te_2Se$ и $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$

Коваленко Ю.Е.<sup>1</sup>, Якушев М.В.<sup>1,2,3</sup>, Гребенников В.И.<sup>1</sup>, Голяшов В.А.<sup>4</sup>, Орлита М.<sup>5</sup>, Кох К.А.<sup>6</sup>, Терещенко О.Е.<sup>1,4</sup>, Кузнецова Т.В.<sup>1,3</sup>

1 - Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

3 - Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

4 - Институт физики полупроводников имени А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, Россия

5 - Национальная лаборатория сильных магнитных полей (LNCMI), Гренобль, Франция

6 - Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

e-mail: yulya.khatchenko@mail.ru

В работе изучены электронные свойства монокристаллов трехмерных топологических изоляторов  $Sb_2Te_2Se$  и  $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$  с применением фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES - Angle-resolved photoelectron spectroscopy) и магнитооптической спектроскопии.

В спектрах пропускания тонких слоев монокристаллов  $Sb_2Te_2Se$  и  $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$  при 4.2 К обнаружен резкий край полосы поглощения, а также осцилляции Фабри-Перо, позволившие оценить ширину запрещенной зоны 377 и 313 мэВ, а также показатель преломления 8.5 и 6 соответственно. Приложение магнитного поля с напряженностью до 11 Тл привело к существенному уменьшению амплитуды осцилляций, что было связано с эффектом Фарадея. Получена оценка постоянной Верде порядка  $10^3$  град/см/Тл для обоих соединений.

В ARPES-спектрах  $Sb_2Te_2Se$  при 80 К наблюдались состояния валентной зоны и нижняя часть конуса Дирака. При этом уровень Ферми пересекает только дираковские состояния. Максимумы валентной зоны располагаются на 75 мэВ ниже уровня Ферми, указывая на р-тип проводимости поверхности образца. Путем линейной экстраполяции дираковской дисперсии определено положение точки Дирака на 220 мэВ выше уровня Ферми. Оценена скорость Ферми  $4.0 \times 10^5$  м/с. С учетом ширины запрещенной зоны 377 мэВ, оцененной с помощью оптической спектроскопии, сделан вывод, что точка Дирака расположена в пределах запрещенной зоны.

В ARPES-спектрах  $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$  при 60 К наблюдались состояния валентной зоны, зоны проводимости и конус Дирака. Уровень Ферми смещен в зону проводимости на 40 мэВ, указывая на n-тип проводимости поверхности образца. Так как, согласно холловским измерениям,  $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$  обладает р-типом проводимости в объеме, имеет место изгиб зон на поверхности, вызванный n-типом легирования поверхности за счет адсорбции остаточных газов в течение ARPES-эксперимента. Ширина запрещенной зоны оценена в 360 мэВ. Точка Дирака расположена в пределах запрещенной зоны выше максимума валентной зоны более чем на 100 мэВ. Оценена скорость Ферми  $6.5 \times 10^5$  м/с.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме «Спин» № 122021000036-3. Ю.Е. Коваленко благодарит Институт физики металлов имени М.Н. Михеева за поддержку ее работы по государственному заданию по теме «Спин», которая выполнялась в рамках молодежного проекта ИФМ УрО РАН № 32-23/мол.*

# Применение атомно-силовой микроскопии для исследования тетрагонально-моноклинного превращения в керамике на основе диоксида циркония

Козлова Т.В.<sup>1</sup>, Севостьянова И.Н.<sup>1</sup>, Шляхова Г.В.<sup>1</sup>, Буякова С.П.<sup>1,2</sup>,  
Кузнецов П.В.<sup>1,2</sup>

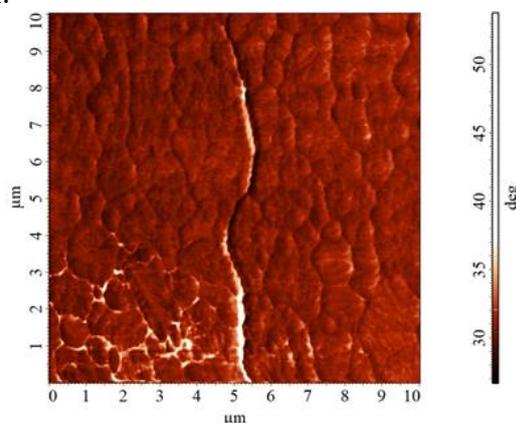
1 - Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

2 - Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия

e-mail: kozlovatv@ispms.ru

В работе с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследованы особенности деформационного рельефа, связанного с тетрагонально-моноклинным ( $t-m$ ) превращением в диоксиде циркония, стабилизированного оксидом иттрия (Y-TZP), вблизи отпечатка пирамидки Виккерса.

Путем анализа АСМ-изображений, полученных в режиме «Контактный метод рассогласования», установлено, что формирование рельефа мартенситного типа в Y-TZP наблюдается вдоль распространения трещины от пирамидки Виккерса и в отдельных благоприятно-ориентированных зернах близи отпечатка. Показано, что границы зерен и тройные стыки выступают в качестве предпочтительных центров образования мартенсита, что объясняется концентрацией в них остаточных напряжений, возникающих в результате механического воздействия на материал. Дополнительный анализ АСМ-изображений в режиме «Отображение Фазы» выявил наличие светлых областей фазового контраста вдоль распространения трещины и на границах зерен вблизи отпечатка пирамидки Виккерса (рисунок 1). Возникновение фазового контраста связано с изменением упругих локальных модулей в зоне сканирования, что косвенно свидетельствует о прошедшем тетрагонально-мартенситном превращении.



**Рисунок 1.** АСМ-изображение структуры керамики на основе диоксида циркония, полученное в режиме «Отображение фазы»

В областях светлого фазового контраста вблизи угла отпечатка пирамидки и вдоль трещины провели оценку энергии межфазных  $t-m$  границ зерен путем измерения двугранного угла зернограницной канавки травления. Полученные оценки сопоставляли со значениями энергии однофазных  $t-t$  границ на удалении от трещины. Установлено, что функция распределения энергии, характерная для межфазных  $t-m$  границ лежит в низкоэнергетической области, а среднее значение их энергии в два раза ниже аналогичного значения  $t-t$  границ. Это свидетельствует о релаксации напряжений на границах зерен за счет локального  $t-m$  превращения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН FWRW-2021-0009 и FWRW-2021-0011

## Получение и исследование монокристалла селенида железа $\text{Fe}_3\text{Se}_4$

Комарова В.А.<sup>1</sup>, Мозговых С.Н.<sup>1</sup>, Казанцев В.А.<sup>2</sup>, Селезнева Н.В.<sup>1</sup>,  
Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

1 - Уральский федеральный университет, ИЕНУМ, г. Екатеринбург, Россия

2 - Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия  
e-mail: lera.komarova.200094@gmail.com

Соединение  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$  давно привлекает внимание своими необычными свойствами в массивном и наноструктурированном состояниях. Ниже 320-350 К в этом соединении формируется дальний ферромагнитный порядок, различие в температурах упорядочения обусловлено достаточно широкой областью гомогенности (56.3-57.3 %) [1]. Атомы железа в слое упорядочены через прямой обмен, а между слоями через сверхобмен, поэтому можно предположить о наличии анизотропных магнитоупругих взаимодействий в данном соединении [2]. Несмотря на интерес к  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$ , до сих пор нет работ по исследованию теплового расширения в монокристалле этого соединения. Магнитоупругие взаимодействия внутри магнетиков приводят к явлению спонтанной магнитострикции, т. е. изменению размеров и формы образца при изменении его магнитного состояния. Магнитострикция может иметь как положительный, так и отрицательный знак, что зависит от обменных взаимодействий, которые приводят к магнитному упорядочению. Монокристалл  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$  синтезирован модифицированным методом Бриджмена. Согласно данным рентгеновской аттестации полученный монокристалл относится к пространственной группе  $I2/m$ , параметры решетки согласуются с литературными данными [1]. Магнитные измерения на PPMS DynaCool system (Quantum Design, USA) в интервале температур от 2 К до 380 К в магнитных полях до 90 кЭ показали, что температура магнитного упорядочения монокристалла составляет 345 К, то есть получено соединение  $\text{Fe}_{3+\delta}\text{Se}_4$  с небольшим избытком железа. Дилатометрический анализ был проведен на кварцевом дилатометре типа DL-1500 RHP фирмы ULVAC-SINKU RIKO (Япония) в динамическом режиме нагрева/охлаждения с постоянной скоростью нагрева 2 К/мин. Спонтанная магнитострикция демонстрирует анизотропное поведение, она отрицательна в плоскости  $ab$  и положительна вдоль оси  $c$ , объемная спонтанная магнитострикция достигает значения  $\omega_m \approx 1 \cdot 10^{-2}$  при 80 К. Производная температуры Нееля по давлению из соотношения Эренфеста дает значение  $dT_N/dp \approx -2.1$  К/kbar, а родственное соединение с большим содержанием железа  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  демонстрирует величину с обратным знаком  $dT_N/dp \approx 2.0$  К/kbar [3]. Разные знаки связаны с тем, что соединения обладают разными длинами связей между атомами железа, что влияет на обменные взаимодействия в слое и между слоями.

### Литература

1. Li S., Jin S.F., Ji J., Guo Z.N., Yuan W.X. *Powder Diffraction*, 2013, 28(S1), S32.
2. Andresen A.F. *Acta Chem. Scand.*, 1968, 22(3), 827.
3. Mozgovykh S.N., Kazantsev V.A., Akramov D.F., Sherokalova E.M., Selezneva N.V., Baranov N.V. *J. Phys. Chem. Sol.*, 2023, 180, 111466.

*Работа выполнена при поддержке программы развития Уральского федерального университета в рамках Программы «Приоритет-2030».*

# Исследование системы $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ и $\text{Na}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ методом кулонометрического титрования

Кузнецова А.Ю.<sup>1</sup>, Суслов Е.А.<sup>1,2</sup>, Титов А.Н.<sup>1</sup>, Меренцов А.И.<sup>1</sup>

1 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - УрГАУ, Екатеринбург, Россия

e-mail: [cuznecova89634485295@mail.ru](mailto:cuznecova89634485295@mail.ru)

Морфология твёрдых растворов замещения на основе слоистых дихалькогенидов переходных металлов характеризуется образованием структурных фрагментов в пределах одного монокристалла при сохранении однофазности материала. Структурные фрагменты могут находиться в когерентной связи друг с другом, при этом стабильность такого состояния материала возможна за счёт переноса заряда между фрагментами [1] и кулоновского взаимодействия между ними. В настоящей работе методом кулонометрического титрования исследуется возможность внедрения щелочных металлов в материал  $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Se}_2$ , содержащий структурные фрагменты, а также границы фаз, возникающих при таком внедрении.

Соединения  $\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  с малым ( $y = 0.1; 0.2$ ) и большим ( $y = 0.75; 0.85, 0.95$ ) содержанием циркония получены методом твердофазного ампульного синтеза. Синтез проводился при температуре 900 °С в течение недели. Для определения фазовых границ были собраны электрохимические ячейки  $\text{Li}|\text{Li}^+|\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  и  $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ .

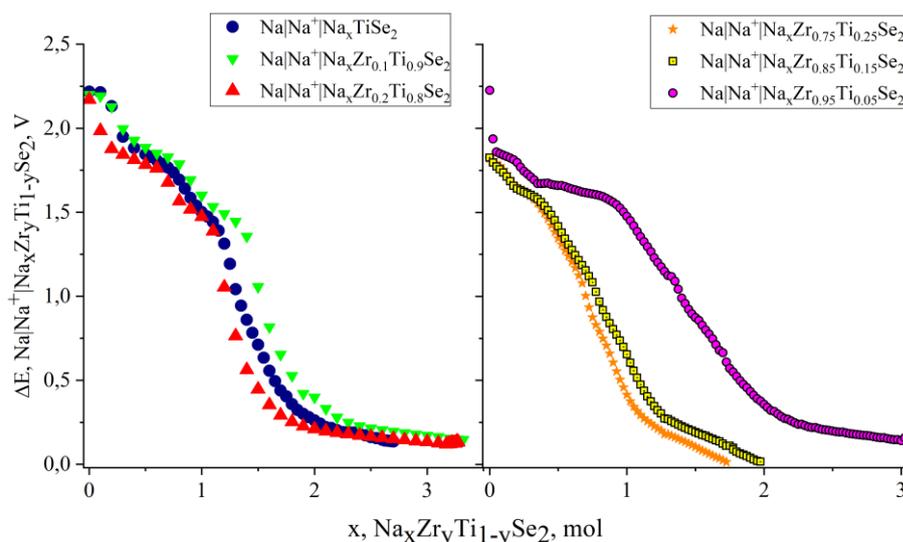


Рисунок 1. Разрядные кривые электрохимических ячеек  $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ .

Кривые титрования электрохимических ячеек  $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$  представлены на рисунке 1. При малом содержании циркония не происходит значительного изменения фазовых границ. При содержании циркония  $y = 0.95$  наблюдается три фазовых перехода. Это может быть связано с изменением кристаллической модификации от 1Т к 3R. На основе разрядных кривых был построен изотемпературный разрез фазовой диаграммы для системы  $\text{Na-Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{Se}_2$ .

## Литература

1. A.I. Merentsov et al., *J. Phys. Chem. Solids.*, 2022, 160, 110309.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект 24-23-20136.

# Качественный структурный анализ растворителей на основе перфторметилдекалина методом зондовой ИК-Фурье-спектроскопии

Кузнецова Д.Ю.<sup>1</sup>, Вагин В.А.<sup>2</sup>, Муратов А.В.<sup>3</sup>

1 - ООО НТО «ИРЭ-Полус», Россия, 141190, Фрязино, им. академика Б.А. Введенского пл., 3/5

2 - НТЦ УП РАН, Россия, 117342, Москва, Бутлерова ул., 15

3 - ФИАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 53

e-mail: darijez@mail.ru

Широко распространенным методом для структурного анализа различных веществ в жидкой фазе является ИК-Фурье-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Использование оптоволоконных зондов в спектрометрах позволяет в режиме реального времени проводить измерения *in situ* в широком температурном диапазоне, а также одновременно осуществлять контроль в нескольких точках процесса.

В работе рассмотрена возможность применения зондовой НПВО-спектроскопии для исследования структурного состава растворителей на основе перфторметилдекалина ( $C_{11}F_{20}$ ) в среднем ИК-диапазоне. В ходе исследования выполнен сравнительный анализ исходного и подвергнутых термической обработке растворителей, а также литературных данных на примере эталона производства Sigma-Aldrich.

Регистрация ИК-спектров выполнена в диапазоне от 2000 до 400  $cm^{-1}$ , поскольку в нем наблюдаются основные характеристические групповые частоты соединения. Измерения проведены с помощью ИК-фурье-спектрометра Bruker Tensor 27 (ФИАН). Математическая обработка спектров и оценка их взаимной корреляции путем расчета критерия Пирсона выполнена в программном пакете Origin Pro.

Результаты приведены на рис. 1: растворитель «0» – исходная смесь, «1» и «2» – растворители, прошедшие однократную и двукратную процедуры очистки. Согласно полученным данным, исследуемые образцы по структурному составу соответствуют перфторметилдекалину, а значения коэффициентов корреляции ИК-спектров исходного и прошедших очистку растворителей составляют 0,98, что свидетельствует о схожести структурного состава вне зависимости от наличия примесей.

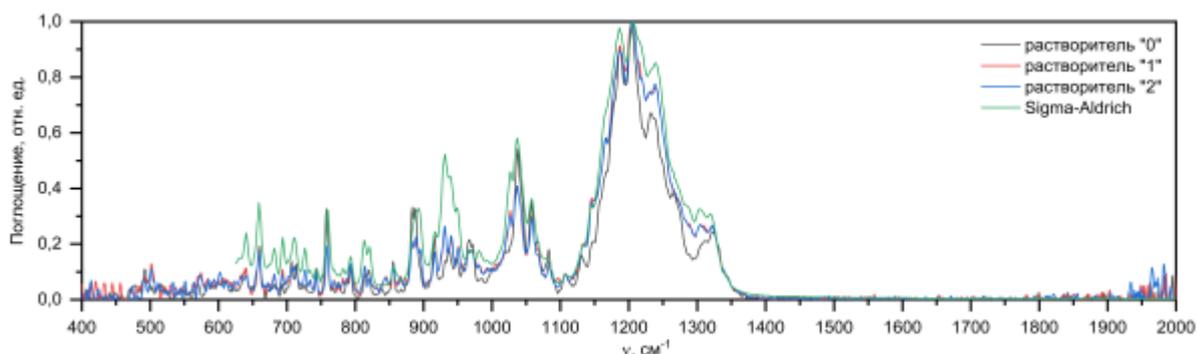


Рисунок 1. ИК-спектры фторуглеродных растворителей в диапазоне 2000...400  $cm^{-1}$

## Литература

1. Hougham G., Cassidy P.E., Johns K., Davidson Th. [Topics in Applied Chemistry] Fluoropolymers 2. Properties, 2006, XVII, 408.
2. Вагин В.А., Кузнецова Д.Ю., Хорохорин А.И. Двухзондовый фурье-спектрометр среднего ИК-диапазона. Физические основы приборостроения, 2023, 12, 2(48), 66-71.

## Получение керамики $Y_2Zr_2O_7$ методом электроискрового спекания на основе механоактивированного гидроксидного прекурсора

Кузьменков О.А.<sup>1</sup>, Дудина Д.В.<sup>2</sup>, Есиков М.А.<sup>2</sup>, Щербина О.Б.<sup>1</sup>,  
Ефремов В.В.<sup>1</sup>, Калинин А.М.<sup>1</sup>

1 - *Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева ФИЦ "Кольский НЦ РАН", Апатиты, Россия*

2 - *Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск, Россия*  
e-mail: o.kuzmenkov@ksc.ru

Цирконаты редкоземельных элементов перспективны для получения термобарьерных покрытий и матриц для иммобилизации радиоактивных отходов, а также сенсоров и ионных проводников. Последние два десятилетия активно изучаются способы получения керамики на основе нанокристаллических цирконатов редкоземельных элементов. Такая керамика по сравнению с микроструктурной керамикой обладает пониженной теплопроводностью, более высокой кислород-ионной проводимостью и повышенной устойчивостью к радиации [1–4]. Перспективным способом получения такой функциональной керамики является метод электроискрового спекания (ЭИС), который также называют методом искрового плазменного спекания (ИПС) или spark plasma sintering (SPS).

В данной работе керамика состава  $Y_2Zr_2O_7$  была получена методом ЭИС на основе прекурсора, синтезированного методом соосаждения гидроксидов с применением предварительной механоактивации (МА). Прекурсор готовили обратным осаждением, добавляя объединенный раствор нитрата иттрия и оксихлорида циркония к раствору аммиака. МА прекурсора проводили в лабораторной планетарно-шаровой мельнице АГО-2 при центробежном факторе 20 g в течение 30 мин в воздушной атмосфере с использованием стальных барабанов со вкладышами из диоксида циркония и шарами, диаметром 7 мм, изготовленных из  $ZrO_2$ . Показано, что цирконат иттрия, синтезированный прокаливанием при 1000 °С прекурсора, полученного как без применения, так и с применением МА, является нанокристаллическим. Удельная поверхность  $Y_2Zr_2O_7$ , синтезированного с использованием МА, в несколько раз больше по сравнению с образцами, полученными без применения МА. Керамику получали методом ЭИС при 1300 °С и 40 МПа в течение 5 мин на установке SPS Labox 1575 Apparatus (SINTER LAND Inc., Япония). С помощью сканирующей электронной микроскопии выявлено, что на отдельных участках керамики, полученной из прекурсора без МА, сохраняется зеренная структура с размером зерен не более 0.8 мкм, средний размер зерен – 0.16 мкм. При этом в процессе консолидации порошков, полученных из МА-прекурсора, при ЭИС формируется более плотная однородная керамика  $Y_2Zr_2O_7$ . При изучении механических свойств было также определено, что микротвердость и модуль Юнга керамики на основе МА-прекурсора соответственно на 78 % и 23 % больше по сравнению с аналогичными параметрами для керамики, полученной из прекурсора без МА.

### Литература

1. Kong S.L., Karatchevtseva I., Gregg D.J. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, 3273-3285.
2. Kaliyaperumal C., Sankarakumar A., Paramasivam T. *J. Alloys Compd.*, 2020, 813, 152221.
3. Li W., Zhang K., Xie D. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2020, 40, 1665-1670.
4. Yang Y., Huang Z., Shi C. et al. *Ceram. Int.*, 2020, 46, 1216-1219.

# Получение магнитомягких композитов на основе капсулированных аморфных порошков FeNbVPCr

Ларин А.О., Говор Г.А.

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», Минск, Беларусь  
e-mail: larin@physics.by

Электротехнические материалы, которые основаны на использовании магнитомягких частиц и имеют покрытие из электроизоляционного материала на каждой частице, разрабатываются и исследуются в настоящее время во многих центрах по всему миру. В недавних исследованиях изучен нанокристаллический магнитомягкий порошок FeNbVPCr с высоким магнитным потоком насыщения и низкой коэрцитивной силой [1, 2]. Поскольку нанокристаллический порошок FeNbVPCr обладает хорошими магнитомягкими свойствами и может стабильно нанокристаллизовываться путем термообработки с низкой скоростью нагрева, такой порошок перспективен для электротехнических применений. Однако для получения компонентов высокоэффективных изделий методом прессования необходима модификация его частиц путем капсулирования тонкопленочным покрытием.

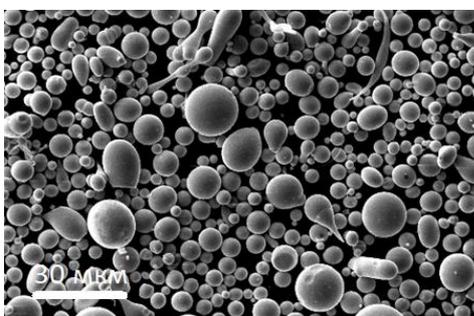


Рисунок 1. Микроструктура частиц аморфного порошка FeNbVPCr

Целью работы является синтез новых наноструктурированных композитов на основе аморфных порошков FeNbVPCr путем нанесения наноразмерных оксидных пленок различного химического состава и толщины на частицы порошка и исследование физических свойств полученных материалов от условий нанесения пленок. Разработан метод получения нанокompозитов на основе аморфных порошков FeNbVPCr (рисунок 1), который включает в себя операции по защите исходного порошка от окисления, нанесению на частицы аморфного порошка изоляционных покрытий и смазке изолированного композиционного материала. Повторение операции по изолированию частиц композита из газовой фазы при температуре 200 °C дает возможность получать различные по толщине покрытия в диапазоне от нанометров до микрометров. Предложенный метод капсулирования аморфных порошков FeNbVPCr позволит получить в дальнейшем из магнитомягкого нанокompозита качественные изделия, обладающие высокими магнитными и электрическими характеристиками.

## Литература

1. Hajime Amano, et al. FeNbBP type nanocrystalline alloy with high Bs of 1.64 T optimized by sputtered thin film method. *AIP Advances*, 2019, 9 (3): 035027.
2. A. Hasegawa, et al. FeBNbP nanocrystalline alloy powder with high amorphous forming ability and high Bs for magnetic core. *AIP Advances*, 2020, 10 (1): 015241.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект № T24M-033.

# Влияние метода синтеза на морфологию частиц оксисульфата лантана

Ларионова К.А., Двинская Е.Д., Разумкова И.А.

ФГАОУ ВО «Тюменский государственный университет»

e-mail: loakaon@gmail.com

Контроль размера и формы частиц имеет большую важность при синтезе новых материалов, поскольку эти параметры влияют на свойства получаемых материалов. Важно изучить влияние метода синтеза на морфологию частиц конечного продукта. В ходе исследования были синтезированы три образца оксисульфата лантана термическим разложением прекурсора, полученного методами соосаждения (образец 1 и 3) [1, 2] и гидротермальным методом [3] (образец 2). По результатам РФА (рис.1.А,) видно, что все образцы имеют четкие пики, согласующиеся с соединением  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$ .

С помощью СЭМ (рис.1.Б) изучена морфология частиц и построены гистограммы распределения (рис.1.В). Частицы образца 1 распределены по размерам от 0,2 до 3,5 мкм без видимой зависимости. В образце 2 присутствует большое количество частиц с размерами от 0,2 до 0,4 мкм и частиц больше 1 мкм, что указывает на образование агломератов. Гистограмма образца 3 согласуется с распределением Гаусса (образец монодисперсный) со средним размером частицы около 500 нм.

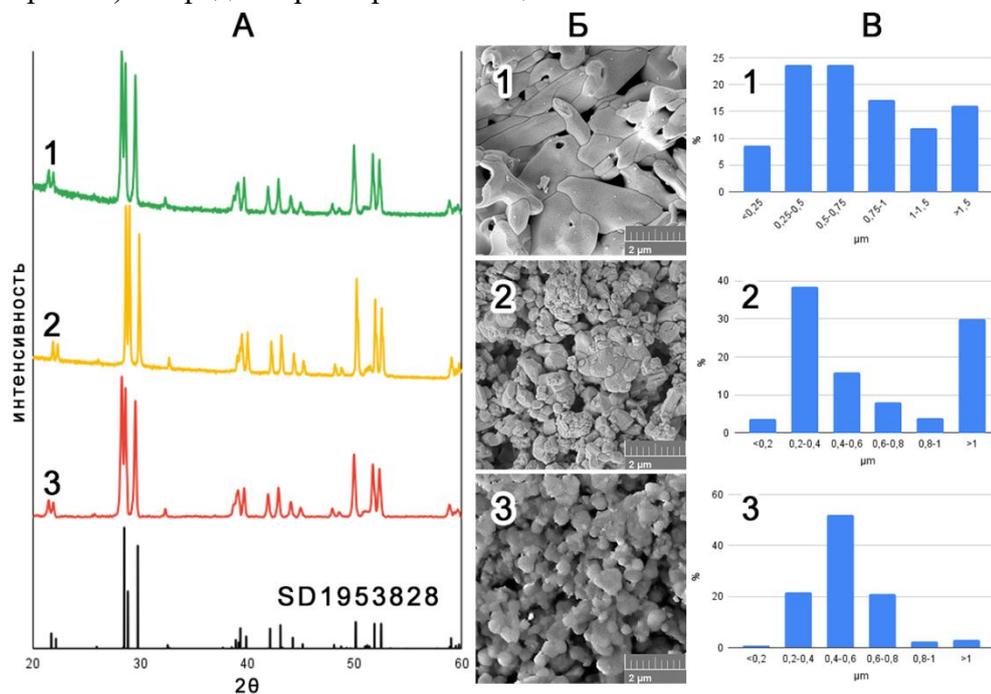


Рисунок 1. А - РФА (ДРОН-7, Cu Kα); Б - СЭМ (TSCAN mira3); В - гистограммы распределения частиц образцов по линейным размерам, для образцов 1-3  $\text{La}_2\text{O}_2\text{SO}_4$

## Литература

1. Liu M. et al. *Solid State Sci.*, 2021, 112, 106520.
2. Osseni S. A. et al. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(45), 18365.
3. Wang X. et al. *Chem Eng J.*, 2016, 302, 577.

## Взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с гидроксидами титана, циркония и гафния в условиях механохимической активации

Либанов В.В., Капустина А.А., Шапкин Н.П.

Дальневосточный федеральный университет, Россия

e-mail: libanov.vv@dvfu.ru

Все представленные в работе синтезы проводили в планетарной мельнице «Pulverisette 6» при 600 оборотах в минуту в течение 3, 5 и 7 минут, что соответствовало дозе механической активации 2.81, 4.68 и 6.55 кДж/г соответственно. Исходные соотношения Si/M составляло 1:1.

Показано, что увеличение дозы механической активации свыше 2.81 кДж/г не увеличивает степень вхождения гетероатома в полимерную силсесквиоксановую цепь, а только приводит к увеличению степени полидисперсности ( $K_d$ ) получаемых соединений. При дозе 6.55 кДж/г металл выводится из полимерной цепи в виде гидратированных оксидов. При активации полифенилсилсесквиоксана со свежесажженным гидроксидом титана (IV) получено высокомолекулярное соединение ( $M > 7000$ ,  $K_d = 1.3$ ), в котором соотношение Si/Ti отличалось от заданного и составляло 2.5:1. Данными рентгенофазового анализа установлено, что атом титана входит внутрь полимерной цепи. Полученный полтитанфенилсилсилоксан имеет развитую пористую поверхность (рисунок 1а).

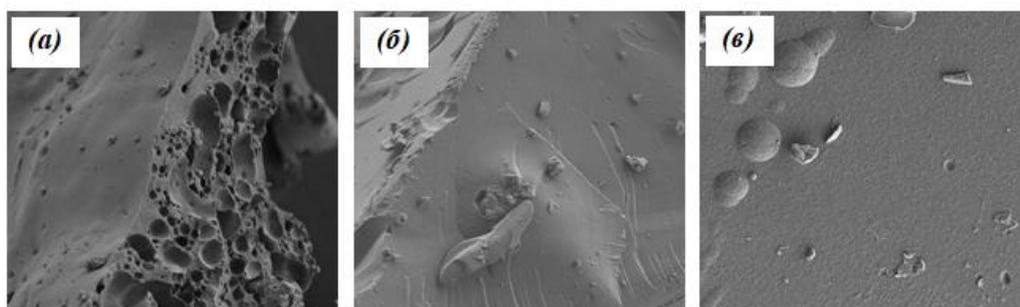


Рисунок 1. Микрофотографии (2 мкм) полтитан- (а), полицирконий- (б) и полигафнийфенилсилоксанов (в)

Механохимическая активация полифенилсилсесквиоксана с гидроксидами циркония (IV) и гафния (IV) также приводила к получению высокомолекулярных соединений ( $M > 7000$ ,  $K_d = 1.8$  (для циркония) и 1.9 (для гафния)), в которых соотношения Si/M отличались от заданных и составляли 8.5-8.9:1. Согласно данным рентгенофазового анализа (в отличие от титана) цирконий и гафний входили в большей степени в межцепное пространство. Поверхность полученных полимеров (рисунки 1б и 1в) практически однородна, отсутствуют поры. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии металлы на поверхности цирконий- и гафнийфенилсилоксанов сосредоточены неравномерно (от 0.43 до 3.5%), а основными элементами на поверхности представлены углерод, кислород и кремний.

Согласно данным ИК-спектроскопии, во всех полимерах сохраняются силанольные группы ( $3600$  и  $893$   $\text{cm}^{-1}$ ), что однозначно свидетельствует не о процессе конденсации исходных реагентов, а механохимическом расщеплении металлоксановых и силоксановой связей, по-видимому, через образование радикалов.

## Синтез и физико-химические свойства ксерогелей, нанопорошков и керамических электролитных материалов в системе $\text{CeO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$

Калинина М.В.<sup>1</sup>, Локтюшкин Н.Р.<sup>2,1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1</sup>

1 - *Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, Россия*

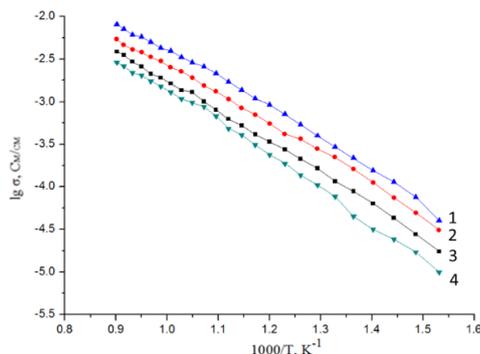
2 - *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия*

*e-mail: lokotih58@mail.ru*

Использование водорода и топливных элементов, являющихся основой так называемой водородно-ориентированной экономики, открывает совершенно уникальный путь получения «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на климат и обеспечивает повышение эффективности использования энергии. В связи с этим, актуальными и своевременными являются разработки компонентов для среднетемпературных топливных элементов, которые могут быть использованы для генерации электроэнергии с применением в качестве топлива любых углеводородов, преобразованных в синтез-газ ( $\text{H}_2\text{-CO}$ ).

Методом совместной кристаллизации солей синтезированы высокодисперсные порошки состава:  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$  ( $x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ) со средним размером кристаллитов  $\sim 12\text{--}14$  нм, мезопористой структурой с размером пор  $2\text{--}5$  нм, удельным объемом пор  $0,021\text{--}0,053$   $\text{см}^3/\text{г}$  и площадью удельной поверхности  $22,68\text{--}61,33$   $\text{м}^2/\text{г}$ . Получены керамика заданного состава с ОКР  $68\text{--}85\text{нм}$  ( $1300^\circ\text{C}$ ), открытой пористостью  $2\text{--}5\%$ , кажущейся плотностью  $5,68\text{--}7,05$   $\text{г}/\text{см}^3$  обладает кубической структурой типа флюорита.

Выявлено, что образцы с содержанием  $10\text{--}15\%$  оксида диспрозия обладают наиболее высокой проводимостью. При больших концентрациях оксида диспрозия проводимость уменьшается. Такой эффект может быть связан с тем, что подвижные кислородные вакансии могут образовывать «квазихимические комплексы» между ионом  $\text{Dy}^{3+}$  и кислородной вакансией  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ . Это приводит к тому, что число подвижных вакансий уменьшается и, как следствие, снижается электропроводность образцов. Наибольшей ионной проводимостью  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,42 \cdot 10^{-2}$   $\text{См}/\text{см}$ , числами ионного переноса  $t_i = 0,85\text{--}0,71$  обладает керамика состава  $(\text{CeO}_2)_{0,85}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_{0,15}$  – рис. 1. По своим физико-химическим свойствам (плотность, пористость, электрофизические свойства) полученные керамические материалы перспективны в качестве твердооксидных электролитов среднетемпературных топливных элементов.



**Рисунок 1** - Температурные зависимости удельной электропроводности керамики состава:  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$   $x = 0,15(1); 0,10(2); 0,05(3); 0,20(4)$  с добавкой 3%  $\text{ZnO}$

# Расширение диапазона концентрации акцепторной примеси в кремнии при его объёмном легировании методом термомиграции жидких зон многокомпонентного состава

Малибашев А.В., Аулов М.С., Минцев А.А., Дрожжин А.Е.  
ЮРГПУ(НПИ) им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия  
e-mail: aulov2002@mail.ru

Метод термомиграции (ТМ) позволяет получать легированные области в пластине кремния и применяется в технологии получения структур силовой электроники [1, 2]. Миграция жидкой зоны происходит в вакууме под действием градиента температуры, создаваемого специальным термическим узлом [3]. Топология зон, определяющая форму легированных областей, может быть плоской, линейной, точечной или их комбинацией: ансамбль точечных зон, сетка одинарных или двойных линейных зон и т.д. Широкое практическое применение в ТМ получила система кремний-алюминий. Верхний предел легирования кремния алюминиевой зоной, определяемый линией солидуса фазовой диаграммы состояния, составляет  $\sim 2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ .

В работе приведены результаты расширения диапазона концентрации акцепторной примеси в кремнии за счет использования в качестве растворителя кремния многокомпонентных составов на основе алюминия с добавками Ga или Sn. Систему зон на стартовой поверхности получали заполнением предварительно созданных в пластине кремния каналов высокодисперсными порошками сплавов алюминия с добавками галлия или олова. Для контроля состава сплавов использовался дифференциальный термический анализ.

Установлено, что состав жидкой зоны влияет на скорость ТМ. Для зон состава Si-Al-Ga при температурах ниже 1473 К с ростом концентрации Ga в зоне происходит уменьшение скорости за счет уменьшения растворимости Si в расплаве. При температурах выше 1473 К зоны с большим содержанием Ga движутся быстрее. Для зон состава Si-Al-Sn рост концентрации Sn в зоне вызывает уменьшение растворимости Si в расплаве, кривые на температурной зависимости скорости для оловосодержащих составов не пересекаются в исследуемом интервале температур.

Выполнены исследования концентрации акцепторной примеси в кремнии рентгеновским методом дифракционного отражения в геометрии Брэгга [4-5]. Установлено, что концентрация акцепторов в легированных областях лежит в диапазоне от  $\sim 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  до  $\sim 4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  при использовании Al-Sn (50%, мас.) и Ga соответственно.

## Литература

1. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Попов В.П. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов М.: Металлургия, 1987. - 232 с.
2. Лозовский В.Н., Лунин Л.С., Середин Б.М. // *Электронная техника. Сер.2. Полупроводниковые приборы*, 2015, 2-3 (236-237), 105.
3. Лозовский В.Н., Середин Б.М., Полухин А.С., Солодовник А.И. // *Электронная техника. Серия 2: Полупроводниковые приборы*. 2015. 5 (239), 65.
4. Ломов А.А., Середин Б.М., Мартюшов С.Ю., Заиченко А.Н., Шульпина И.Л. // *ЖТФ*, 2021, 91, 467.
5. Лозовский В.Н., Ломов А.А., Лунин Л.С., Середин Б.М., Чесноков, Ю.М. // *ФТП*, 2017, 51 (3), 297.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания Южно-Российскому государственному политехническому университету (НПИ) имени М.И. Платова по теме FENN-2023-0005.*

## Распространение ударных волн и волн напряжений в гетерогенном твердом теле (лабораторные и натурные эксперименты)

Махмудов Х.Ф.<sup>1</sup>, Афанасьев П.И.<sup>2</sup>, Щербаков И.П.<sup>1</sup>, Чмель А.Е.<sup>1</sup>,  
Кучкаров М.Х.<sup>3</sup>, Бозаров Н.<sup>3</sup>, Кулик В.Б.<sup>1</sup>

1 - Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, Россия

2 - Санкт-Петербургский горный университет, Васильевский остров 21, линия 2, г. Санкт-Петербург 199106, Россия

3 - Коканский государственный педагогический институт, г. Коканд, улица Турон, 23, Узбекистан

e-mail: h.machmoudov@mail.ioffe.ru

Предложен метод расчета параметров ударной волны на стенке полости взрыва с учетом физических процессов, происходящих при преломлении детонационной волны (что позволяет анализировать воздействие взрыва на твердую гетерогенную породу).

В настоящее время на горных предприятиях используются эмульсионные взрывчатые вещества, которые обладают высокой степенью безопасности при изготовлении, транспортировке, зарядании скважин и хранении. По своим компонентам эти взрывчатые вещества можно сравнивать с простейшими гранулированными взрывчатыми веществами — игданитами и гранулитами. Эмульсионные взрывчатые вещества, как правило, подразделяются на два вида: “масло в воде” и “вода в масле”. Эмульсионный состав вида “масло в воде” (или прямая эмульсия) по физическим свойствам и химическому составу относится к водонаполненным взрывчатым веществам, так как они содержат в своем составе структурирующий агент и загуститель, а горючим компонентом матрицы эмульсии является топливо в водном растворе окислителя.

При детонации взрывчатых веществ используют две теории: гидродинамическая теория Зельдовича – Неймана – Деринга и теория “горячих точек”. Теория “горячих точек” базируется на различных представлениях о строении вещества:

— от сплошной среды до молекулярного строения. Механизмы горения “Горячих точек” заключаются в различных способах возникновения: воспламенение на поверхностях скольжения, непосредственное воспламенение в окрестности схлопывающихся пор, в зонах адиабатического сдвига в кристалле, на берегах распространяющихся трещин;

— в горении частиц взрывчатого вещества, проникающих в газовую полость. В основе всех механизмов лежит тепловой взрыв, который возникает, если скорость химической реакции образования тепла превышает скорость теплоотвода во внешнюю среду. При этом саморазогрев эмульсии происходит по закону Аррениуса без участия разветвленных цепей химической реакции. Теория “Горячих точек” была разработана для описания инициирования взрыва ударом или трением. Следует отметить, что ударно-волновое воздействие отличается от ударного воздействия временем и амплитудой воздействия, а также отсутствием тепла для начала инициирования, так как ударно-волновое воздействие считается адиабатическим. Поэтому для описания детонационного разложения эмульсионного взрывчатого вещества необходимо применять гидродинамическую теорию.

Методы для оценки параметров ударных волн на стенке скважины основаны на взаимодействии идеального газа со стенкой взрывной полости или акустического приближения, но эти методы приводят к заниженным значениям давления, поэтому необходимо использовать уравнение состояния, которое более полно описывает поведение реального газа.

### Литература

1. П. И. Афанасьев, Х. Ф. Махмудов // *Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук.* – 2021. – Т. 8, № 1. – С. 27-34.
2. Х. Ф. Махмудов, П. И. Афанасьев // *Горная промышленность.* – 2023. – № S1. – С. 142-149.

## Допороговое ударное разрушение гетерогенного твердого тела

Махмудов Х.Ф.<sup>1</sup>, Щербаков И.П.<sup>1</sup>, Чмель А.Е.<sup>1</sup>, Кучкаров М.Х.<sup>2</sup>,  
Бозоров Н.С.<sup>2</sup>, Кулик В.Б.<sup>1</sup>

1 - Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, ул.  
Политехническая, 26, Россия

2 - Коканский государственный педагогический институт, Узбекистан, г. Коканд, улица  
Турон, 23

e-mail: h.machmoudov@mail.ioffe.ru

Выход энергии при наведенном извне землетрясении может быть на много порядков величины выше, чем энергия источника его активации. Крупномасштабные процессы, вызываемые низкоэнергетичными событиями, относят к триггерным эффектам, при которых термодинамическая система (в частности, геосистема), находящаяся в метастабильном состоянии на грани энергетического баланса, теряет равновесие при незначительном внешнем воздействии. В настоящем исследовании описано триггерное переходящее напряженной горной породы в неравновесное состояние в масштабе лабораторного эксперимента. Модельная триггерная ситуация создавалась сочетанием статической компрессионной нагрузки и точечного ударного воздействия, направленного нормально к оси сжатия. Процесс накопления структурных дефектов (микротрещин) при двойном нагружении наблюдался методом акустической эмиссии (АЭ).

Полный цикл испытания включал 9 последовательных ударов (по 3 при нулевой и двух сжимающих нагрузках) плюс завершающие 1-2 удара при сжатии  $Q/Q_{th} \cong 0.97$ , которые всегда приводили к макроскопическому разрушению образца. При воздействии на ненагруженный прессом образец все 3 первых импульса АЭ имели примерно продолжительную длительность (~10 мкс). При сжатии в серии  $Q = 0.6 Q / Q_{th}$  время излучения звука возрастало от удара к удару. В финальной серии  $Q = 0.9 Q / Q_{th}$  время генерации АЭ при первом ударе достигает максимального в настоящем эксперименте, а затем вновь сокращается и по продолжительности, и по интенсивности импульсов. При повышении компрессии до величины  $\sim 0.97Q/Q_{th}$  происходило макроскопическое разрушение — фрагментация образца. Подчеркнем, что энергия бойка была всегда одинаковой, но масштаб разрушения в последнем случае оказался несопоставимым с повреждениями, возникшими при меньшей компрессии. Эксперимент с допороговым, повторяющимся ударным воздействием на образец гранита при ступенчатом увеличении одноосного сжатия показал два аспекта изменения микромеханики разрушения породы при ужесточении условий динамического воздействия.

В сериях ударов с одинаковой энергией происходит изменение размеров повреждений от преимущественно мелких к более крупным при последующих ударах. Эта тенденция становится более выраженной при увеличении компрессии гранита. Эффект вызван слиянием микротрещин, возникших на первых этапах воздействия. В предельно сжатом образце при ударном воздействии ортогонально оси сжатия (в нашем случае при  $0.9Q/Q_{th}$ ) первый удар по неповрежденной поверхности приводил к появлению наименее мелких трещин. Внешне объект был стабилен. Но фактическое (неравновесное) состояние при незначительном увеличении сжимающего давления (до  $0.95-97Q/Q_{th}$ ) приводило к фатальному триггерному срыву.

### Литература

1. И. П. Щербаков, Х. Ф. Махмудов, А. Е. Чмель // ЖТФ. – 2024. – Т. 94, № 1. – С. 48-52.
2. И. П. Щербаков, Х. Ф. Махмудов, А. Е. Чмель // // ФТПРПИ. 2022. № 6. С. 64-69.

# Регулирование поверхностных характеристик наночастиц типа «ядро-оболочка» состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ как инструмент управления их функциональными свойствами

Мешина К.И., Ткаченко Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г.,  
Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: kmeshina040301@gmail.com*

Создание магнитных жидкостей и магнитоуправляемых материалов актуально на сегодняшний день ввиду возможности их использования в областях экологии, электроники, а также в различных промышленных процессах (к примеру, магнитная сепарация или использование смазочных материалов). Для создания такого рода материалов перспективным считается применение магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , для которого основными характеристиками являются суперпарамагнитное поведение и биосовместимость.

Однако до сих пор остается открытым вопрос о точном регулировании функциональных свойств магнитных частиц, поверхность которых при попадании в неинертную среду окисляется, что приводит, например, к ухудшению их магнитных характеристик. Основными стратегиями для защиты поверхности можно назвать как её гидрофобизацию при помощи органических кислот, так и создание неорганической оболочки, при этом в литературе не представлено совмещение двух этих методик с доказательством успешного предотвращения окисления по поверхности. Целью данной работы было, с одной стороны, создание неорганической оболочки из  $\text{ZnO}$  для защиты магнитного ядра  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и получение наночастиц типа «ядро-оболочка» с различной формой, с другой стороны – модификация поверхности органическими жирными кислотами и изучение реологических свойств полученных образцов.

Нами был разработан подход к синтезу наночастиц типа «ядро-оболочка» состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$  [1,2]. Для гидрофобизации применяли капроновую, лауриновую и стеариновую кислоты. Была произведена комплексная характеристика методами РФА, ИК, ПЭМ, БЭТ, СНН-анализ, изучены реологические характеристики образцов. В результате нами были получены наночастицы с кубической и сферической формами, а также создано гидрофобное покрытие на них. Было продемонстрировано, что форма ядра и природа модификатора оказывает значительное влияние на реологические свойства магнитных наночастиц.

## Литература

1. V. Zheltova, K. Korolev-Zeleniy, A. Mazur, V. Semenov, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, M. Voznesenskiy, O. Osmolovskaya, *Appl Surf Sci* 641 (2023).
2. D. Tkachenko, V. Zheltova, K. Meshina, P. Vorontsov-Velyaminov, N. Bobrysheva, M. Osmolowsky, M. Voznesenskiy, O. Osmolovskaya, *Appl Surf Sci* (Manuscript APSUSC-D-24-05913R1, under review, 2024).

*Работа выполнена при финансовой 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 «РДМИ», «МАСВ», «ОЛМИВ», «Криогенный отдел», «Нанотехнологии», «МРМИ», «ВЦ», «ФМИП», «ИТКН».*

## Лазерная запись люминесцирующих и двулучепреломляющих структур в кварцoidных стеклах, легированных самарием

Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И.,  
Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н.  
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
e-mail: golpertm@icloud.com

Пористые стекла обладают высокой адсорбционной способностью и легко пропитываются растворами, что позволяет их легировать люминесцентными центрами, в частности, ионами редкоземельных элементов [1]. Спеканием пористой структуры получают кварцoidное стекло, которое по свойствам приближается к свойствам кварцевого стекла – основного объекта разработок технологии высокостабильной оптической архивной памяти [2]. Запись оптической информации в стекло производится лазерными фемтосекундными пучками, которые создают дефекты различной природы, и в том числе периодические двулучепреломляющие нанорешетки. Кодирование информации в параметрах двулучепреломления формируемых анизотропных структур обеспечивает существенное увеличение плотности записи. Лазерно-индуцированные структуры в кварцевом стекле обладают исключительно высокой термостойкостью, что гарантирует сохранность данных в течение неограниченно длительного времени, не требуя перезаписи.

Перспективным направлением улучшения характеристик оптического носителя является использование нанопористого стекла, которое позволяет не только увеличить скорость записи двулучепреломляющих структур, но и записывать данные с помощью люминесценции, если стекло допировано люминесцирующей добавкой [3].

В данной работе продемонстрирована возможность лазерной записи информации в спеченных нанопористых стеклах, допированных ионами самария. Установлено, что при воздействии одного лазерного импульса длительностью 180 фс в объеме стекла формируется микрообласть, характеризующаяся спектром люминесценции ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в стекле. Воздействие на стекло более 500 импульсов приводит к восстановлению ионов самария с  $\text{Sm}^{3+}$  в  $\text{Sm}^{2+}$  [4], при этом создаваемые микрообласти обладают заметным двулучепреломлением формы. Полученные результаты открывают возможность кодирования и записи информации как в параметры люминесценции (интенсивность и тип люминесцирующего центра), так и в параметры двулучепреломления (фазовый сдвиг и ориентация медленной оси двулучепреломления).

### Литература

1. Михайлов Ю. В. и др. Лазерное формирование люминесцирующих центров в объеме нанопористого стекла, допированного висмутом //Стекло и керамика. – 2023. – Т. 96. № 6 (1146). – С. 15-21.
2. Y. Shimotsuma, P.G. Kazansky, J. Qiu, K. Hirao. Self-assembled nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses. Physical review letters, V. 91, pp. 247405 1-4, 2003
3. Lipatiev A. S. et al. Silver-doped porous glass for advanced optical data storage based on ultrafast laser nanostructuring //Microporous and Mesoporous Materials. – 2024. – С. 113036.
4. Kojima K. et al. Optical spectra of  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{2+}$  in chloride glass //Journal of Luminescence. – 2000. – Т. 87. – С. 697-698.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-79-10231).



## Регулирование биосовместимости титановых и магниевых сплавов путем нанесения оксидных покрытий методом атомно-слоевого осаждения

Назаров Д.В.<sup>1,2</sup>, Козлова Л.А.<sup>1,2</sup>, Рытова М.А.<sup>2</sup>, Вартиайнен В.В.<sup>2</sup>,  
Рогачева Е.В.<sup>3</sup>, Овчаренко Е.А.<sup>4</sup>, Юдинцева Н.М.<sup>4</sup>

1 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

3 - Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера, Санкт-Петербург, Россия

4 - Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: dennazar1@yandex.ru

Сплавы на основе титана и магния широко используются в медицине для изготовления широкого перечня имплантов и инструментов. Основным преимуществом данных материалов являются их механические свойства, обеспечивающие стабильность под действием механических нагрузок, необходимую твердость, пластичность и упругость. При этом многие сплавы обладают недостаточной биосовместимостью. В частности титановый сплав нитинол перспективен для целого ряда медицинских приложений благодаря эффекту памяти формы, но содержит в своем составе потенциально токсичный никель. Магниевые сплавы рассматриваются как наиболее перспективные для применения в биодеградируемых имплантах, которые выполняют свои механические функции на протяжении необходимого промежутка времени, а затем постепенно растворяются в организме и заменяются биологической тканью. Однако их применение ограничено опасностью активного растворения на ранних этапах после имплантации, что приводит к образованию большого количества потенциально опасных продуктов реакции и быстрой потере механической прочности. Решение вышеописанных проблем может быть достигнуто путем нанесения защитных биосовместимых покрытий.

В данном исследовании рассматривается возможность регулирования скорости биокоррозии и биосовместимости нитинола и магниевых сплавов путем синтеза нанопокровов на основе  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их смесей методом атомно-слоевого осаждения (АСО) толщиной от 20 до 80 нм. Нанесение покрытий методом АСО основано на проведении циклических химических реакции между поверхностными химическими группами подложки и низкомолекулярными реагентами из газовой фазы, что обеспечивает рост покрытий с высокой равномерностью по всей поверхности подложки.

Результаты исследований показали, что, так как  $\text{TiO}_2$  обладает превосходной биосовместимостью,  $\text{ZnO}$  антибактериальными свойствами, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  превосходной инертностью, их комбинация позволяет получить мультифункциональные покрытия, совмещающие защитные антикоррозионные свойства, высокую биосовместимость по отношению к клеткам костной ткани и стволовым клеткам, а также антибактериальные свойства по отношению к наиболее опасным внутрибольничным патогенам: *S. aureus*, *A. baumannii* и *P. aeruginosa*. При этом исследования состава, структуры, морфологии и свободной поверхностной энергии полученных покрытий показывает, что метод АСО позволяет прецизионно регулировать данные параметры в широком диапазоне, что открывает возможности для практического применения данной технологии для создания широкого перечня медицинских имплантов и инструментов.

*Исследования проводились при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-73-00115).*

# Результат ударно-волнового воздействия в медной фольге

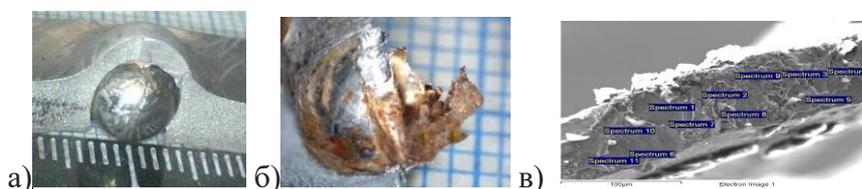
Недобитков Ю.А.

Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск,  
Казахстан

e-mail: y.nedob@gmail.com

В работе [1] указывается, что обнаружено множество необычных химических явлений при высоких давлениях, при этом приводятся данные, что изменение атомных свойств позволяет предоставить единую структуру, объясняющую (и предсказывающую) измененное поведение многих элементов под давлением. В свою очередь, авторами [2] отмечается, что даже в случае чистых металлов реакция материала на динамическое нагружение сложна и до конца не изучена, особенно в переходных режимах.

При ударе стального шарика о медную фольгу, закрепленную на дюралюминиевой пластине (рис.1а, рис.1б) обнаружено наличие цинка, полностью отсутствовавшего в фольге до удара (рис.1в). Цинк обнаружен в 4 из 11 точек анализа, при этом цинку сопутствует повышенное содержание кислорода.



**Рисунок 1.** Удар стального шарика по медной фольге, закрепленной на дюралюминиевой пластине, а-общий вид, б-фрагменты медной фольги, в- точки энергодисперсионного анализа по толщине пленки

**Таблица 1.** Результаты микроанализа участка на рис. 1в.

Точки измерения	Содержание химического элемента, % масс.				
	O	Al	Fe	Cu	Zn
Спектр 1	0.68	1.73	2.12	95.48	0
Спектр 2	5.22	1.57	2.38	88.32	2.51
Спектр 3	12.28	1.72	1.43	81.99	2.16
Спектр 5	5.94	3.19	1.00	86.03	1.71

Приведенные в таблице результаты являются новыми и полностью соответствуют данным [1-4].

## Литература

1. Dong, Xiao & Oganov, Artem & Cui, Haixu & Zhou, Xiang-Feng & Wang, Hui-Tian. (2022). Electronegativity and chemical hardness of elements under pressure. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 119. e2117416119. 10.1073/pnas.2117416119.
2. Mayer, A.E.; Lekanov, M.V.; Grachyova, N.A.; Fomin, E.V. Machine-Learning-Based Model of Elastic—Plastic Deformation of Copper for Application to Shock Wave Problem. *Metals* 2022, 12, 402. <https://doi.org/10.3390/met12030402>
3. Хомская И. В., Зельдович В. И., Фролова Н. Ю., Хейфец А. Э. Электронно-микроскопическое исследование деформационных эффектов и фазовых превращений в сплавах меди при нагружении ударными волнами.// *Известия РАН.Серия физическая*, 2010, т.74. №11, с.1609-1613
4. Bryukhanov, Ияа. (2022). Atomistic simulation of the shock wave in copper single crystals with pre-existing dislocation network. *International Journal of Plasticity*. 151. 103171. 10.1016/j.ijplas.2021.103171.

## Применение подхода «живого роста» для синтеза наночастиц ферритов в полиольных средах

Низамов Т.Р., Щетинин И.В., Савченко А.Г.

НИТУ МИСИС

e-mail: nizamov.timur@gmail.com

Наночастицы феррита интенсивно используются в биомедицине и других отраслях из-за их уникальных магнитных свойств, однако синтез наночастиц желаемого размера, структуры и поверхности по-прежнему остается сложной задачей. Здесь мы представляем новый метод синтеза ферритов с помощью зародышей с использованием концепции «живого роста» (по аналогии с похожим явлением в химии полимеров). Метод состоит из этапов синтеза зародышей и «живого роста». Первый — синтез стандартных наночастиц в полиольных средах при 265 °С, второй — введение раствора прекурсора в зародышевый раствор при 225 °С. Размер и структуру растущих наночастиц можно контролировать с помощью времени и скорости введения, а также температуры реакции. С помощью этого метода были получены ферриты Co, Mn, Zn и Fe контролируемой стехиометрии. Синтезированные наночастицы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ядро@оболочки показали SAR более 700 Вт/г в исследованиях гипертермии. Более высокая температура реакции и более низкая скорость впрыска приводят к увеличению размера кристаллитов и наоборот. Приложение внешнего магнитного поля в процессе «живого роста» приводит к формированию магнитных наноцепочек. Данный подход может быть перспективным при создании агентов для магнитной гипертермии, адресной доставки и магнито-механического воздействия в биомедицине.

*Выражаем благодарность гранту РФФИ №23-23-00638 «Дизайн гомо- и гетеромерных магнитных наноцепочек из ферритных наночастиц для магнитной гипертермии, магнитомеханического воздействия и МРТ»*

## Модификация поверхности титана полипептидами для улучшения биосовместимости и остеоинтеграции

Никифоров А.А.<sup>1</sup>, Степанова М.А.<sup>1</sup>, Назаров Д.В.<sup>2</sup>, Максимов М.Ю.<sup>2</sup>,  
Власова Е.Н.<sup>1</sup>, Коржикова Влах Е.Г.<sup>1</sup>

1 - НИЦ Курчатовский Институт ИВС РАН

2 - СПбПУ

e-mail: anikiforov71@gmail.com

Титан и его сплавы широко используются в дентальной и ортопедической имплантологии благодаря их биосовместимости, высокой коррозионной стойкости и соотношению прочности к весу [1]. Несмотря на положительные характеристики, существует проблема отторжения имплантатов из-за плохой интеграции с прилегающей костной тканью. Недостаточно быстрый рост новой костной ткани на поверхности имплантата может приводить к его инкапсуляции фиброзной тканью и бактериальному заражению, приводящей к образованию биопленки на поверхности имплантата, что часто требует повторного хирургического вмешательства. Данная проблема может быть успешно решена за счет модификации поверхности, способной обеспечить быструю остеоинтеграцию и рост новой костной ткани на поверхности и вокруг имплантата, а также включением различных антибактериальных агентов. В качестве модифицирующих поверхность полимеров, находят применение различные природные и синтетические полипептиды [2, 3], в частности, полилизин, широко исследовавшийся в системах доставки генов и лекарственных препаратов.

В настоящей работе предложены два различных подхода химической модификации от- и на поверхности титана марки ВТ1-0. Процесс ковалентного связывания полилизина с поверхностью титана состоял из последовательных стадий травления, силанизации, прививки и химической модификации полученного полимерного слоя. Полученные поверхности были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии, эллипсометрии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, измерением краевого угла смачивания. Биосовместимость материалов была оценена *in vitro* с использованием метода МТТ и остеобластоподобных клеток (клеточная линия MG-63). Было показано, что независимо от применяемого подхода наблюдается формирование ковалентно связанных приповерхностных полимерных слоев, толщины которых составляли 15-45 нм. На основании полученных данных определено влияние первоначального химического травления поверхности металла, а также применяемого синтетического подхода на эффективность модификации.

### Литература

1. Stewart C. et. al. *Progress in Materials Science*, 2019, 106, 100588.
2. Clauder F. et. al. *Bioconjugate Chem.* 2019, 30, 2664.
3. Voix-Lemonche G. et. al. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2020, 185, 110586.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИВС РАН по теме НИР «Полимеры для биомедицины».

## Влияние гидрирования на кристаллическую структуру и физические свойства соединений $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$

Носова Н.М.<sup>1</sup>, Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Терентьев П.Б.<sup>2</sup>, Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> - УрФУ, Россия, 620062, Екатеринбург, Мира ул., 19

<sup>2</sup> - ИФМ УрО РАН, Россия, 620137, Екатеринбург, С. Ковалевской ул., 18

e-mail: toporova.natalia@urfu.ru

Характерной особенностью дихалькогенидов переходных металлов ( $T\text{Ch}_2$ ) является существование в них «Ван-дер-Ваальсовой щели», что допускает интеркаляцию атомов  $3d$ -элементов между трехслойными блоками  $\text{Ch}-T-\text{Ch}$ . Гидрирование является одним из широко используемых методов модификации и функционализации различных материалов, в том числе, халькогенидов переходных металлов. Экспериментальное исследование системы  $\text{NbSe}_2$  – водород, проведенное на монокристаллах в работе [1], показало, что водород преимущественно занимает позиции в окружении Nb внутри блока. Такая структурная особенность предполагает возможность совместного интеркалирования водорода и  $3d$ -элементов. Подобная соинтеркаляция позволит изменять энергию обменной связи между слоями интеркалированных магнитных атомов, что может оказать существенное влияние на физические свойства.

В данной работе для выяснения возможности гидрирования слоистых интеркалированных соединений  $\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  ( $x = 0, 0.05, 0.1, 0.33$ ) и его влияния на структуру, стабильность и свойства полученных соединений, проводилось наводороживание образцов. Водород подавался в течение  $t = 7$  часов при температуре  $T = 630$  К при давлениях  $P_1 = 0.2$  МПа и  $P_2 = 16.5$  МПа. Аттестация фазового состава и исследование кристаллической структуры полученных соединений проводились методом рентгеновского дифракционного анализа с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance. Для изучения кинетических свойств соединений проводились измерения температурных зависимостей электросопротивления стандартным четырехконтактным методом. Измерения намагниченности образцов при температурах от 2 К до 350 К выполнялись посредством магнитоизмерительного комплекса MPMS XL 7.

В работе показана устойчивость соединения  $\text{H}_y\text{NbSe}_2$  и возможность гидрирования интеркалированных атомами хрома образцов  $\text{H}_y\text{Cr}_x\text{NbSe}_2$  при не высокой концентрации интеркалированных атомов (до  $x = 0.1$ ). Гидрирование соединений  $2\text{H}-\text{NbSe}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.05}\text{NbSe}_2$  и  $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$  приводит к увеличению объема элементарной ячейки, к изменению поведения электросопротивления и магнитной восприимчивости данных материалов. Обнаружено, что гидрирование соединения  $\text{Cr}_{0.1}\text{NbSe}_2$  привело к увеличению температуры замерзания спинового стекла с  $T_f \approx 3$  К [2] до  $T_f = 6$  К, что является дополнительным подтверждением формирования гидрида этого соединения. Однако для соединения  $\text{Cr}_{0.33}\text{NbSe}_2$ , которое проявляет фазовый переход парамагнетик-ферромагнетик при температуре  $T_C = 82$  К, изменений температуры Кюри после обработки в среде водорода не выявлено.

### Литература

1. Obolensky M.A., Chashka Kh.B., Beletsky V.I., Basteev A.V., Solovey V.V. *J. Hydrogen Energy*, 1993, 18, 217–222.
2. Широкалова, Е. М. Влияние интеркаляции атомов  $3d$ - и  $4f$ -элементов на структуру и физические свойства дихалькогенидов переходных металлов IV и V групп: дис. канд. физ.-мат. наук, 2018. – 172 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00158).

## **Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U, Zr-Nb**

Огарков А.И.<sup>1</sup>, Ковалев И.А.<sup>1</sup>, Кочанов Г.П.<sup>1</sup>, Шокодько А.В.<sup>1</sup>,  
Шорников Д.П.<sup>1,2</sup>, Тарасов Б.А.<sup>1,2</sup>, Шевцов С.В.<sup>1</sup>, Львов Л.О.<sup>1,3</sup>,  
Шокодько Е.А.<sup>1</sup>, Рогова А.Н.<sup>1</sup>, Половинкин А.А.<sup>1</sup>, Стрельникова С.С.<sup>1</sup>,  
Чернявский А.С.<sup>1</sup>, Солнцев К.А.<sup>1,3</sup>

*1 - Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

*2 - Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Москва*

*3 - Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва*

*e-mail: aogarkov@imet.ac.ru*

В рамках подхода окислительного конструирования впервые реализован процесс полной нитридации образцов проката Zr-U, Zr-Nb в атмосфере азота при температурах ниже, вблизи и выше температуры перитектической реакции. Экспериментально показана возможность синтеза в одностадийном технологическом процессе плотной керамики заданной формы на основе смешанных нитридов и композитов на их основе.

Исследованы кинетические зависимости рассматриваемых процессов.

Предложена термодинамическая модель конденсированных фаз в тройной системе U-Zr-N при 298 – 2 800 К, а также в тройной системе Nb-Zr-N при 298 – 3 000 К

Показана взаимосвязь структуры созданной керамики и композитов на ее основе и текстуры исходных твердых растворов Zr-U, Zr-Nb.

Выявлены особенности диффузионных процессов в рамках высокотемпературной нитридации твердых растворов Zr-U, Zr-Nb по всему объему керамики в зависимости от температурно-временных параметров процесса.

Изучено распределение твердости по сечению созданной керамики.

Показана химическая и термическая стойкость созданной керамики на основе смешанных нитридов Zr(U)N, Zr(Nb)N и композитов на ее основе.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук).*

## SERS-подложки для обнаружения высокоэнергетических соединений

Данилова Д.А.<sup>1</sup>, Рогачев А.А.<sup>2</sup>, Игнатович Ж.В.<sup>2</sup>, Петкевич А.В.<sup>2</sup>

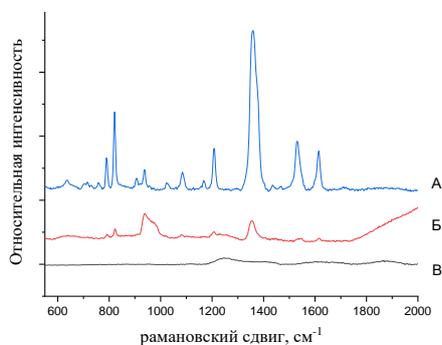
1 - Научно-практический центр Государственного комитета судебных комитет, Минск, Беларусь

2 - Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

e-mail: danilovad11@gmail.com

Одной из важнейших задач судебной экспертизы является детектирование следовых количеств высокоэнергетических соединений. Перспективным является использование метода поверхностно-усиленной рамановской спектроскопии, отличающегося высокой чувствительностью, скоростью анализа, невысокой стоимостью и возможностью проведения анализа в полевых условиях. Для усиления рамановского рассеяния и получения интерпретируемых спектров анализируемый образец наносят на специально подготовленные подложки, содержащие благородные металлы, в некоторых случаях дополнительно функционализируемые различными соединениями.

Данное исследование посвящено разработке SERS-подложки, усиливающей сигнал широко распространенного высокоэнергетического соединения – 2,4,6-тринитротолуола. На кварцевую пластину, предварительно модифицированную окисленными углеродными нанотрубками, которые функционализировали L-цистеином с тиольными группами наносили наночастицы серебра (средний размер частиц 20 нм). Дополнительно подложку покрывали золотом с помощью магнетронного напыления. Далее 20 мкл раствора 2,4,6-тринитротолуола в ацетонитриле с концентрацией 2 мг/мл наносили на подложку, после чего сушили её на воздухе до полного испарения растворителя. Регистрация рамановских спектров осуществлялась на приборе Ocean Optics ID-Raman Micro (рисунок 1). Длина волны излучения – 785 нм, мощность лазера – 4 мВт, время экспозиции – 10 с.



**Рисунок 1.** Рамановские спектры 2,4,6-тринитротолуола, нанесенного на полученную подложку (А), на кварцевую пластину (Б), спектр подложки (В)

Использование функционализированной подложки способствовало существенному (в 10 раз) электромагнитному усилению рамановского сигнала 2,4,6-тринитротолуола, связанному с поверхностным плазмонным резонансом и процессами переноса заряда, что свидетельствует о перспективности ее использования для детектирования следовых концентраций полиазотистых соединений. Это может позволить существенно расширить возможности анализа в области криминалистики, оценки качества продуктов питания и экологии.

### Литература

1. Demeritte T. et al. *Analyst*, 2012, 137 (21), 5041.
2. Gillibert R. et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105, 166.

## Развитие и отработка методических подходов рамановской спектроскопии при анализе сульфидных кристаллов с малым значением запрещенной зоны

Печурин М.С.<sup>1</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>1</sup>, Чареев Д.А.<sup>2</sup>

1 - ИГГ УрО РАН, Россия, 620110, Екатеринбург, Ак. Вонсовского ул., 15

2 - ИЭМ РАН, Россия, 142432, Черноголовка, Ак. Осипьяна ул., 4

e-mail: mikhail.pechurin@urfu.me

Исследования материалов с малой величиной запрещенной зоны (~1 эВ) существенно сложнее как с точки зрения эксперимента, так и расчета, в том числе из-за вероятности возникновения резонансного рассеяния, когда энергия падающего излучения близка к энергии электронного перехода. Помимо этого, для подобных соединений вероятно их окисление под лазерным пучком. Такими свойствами характеризуются, в частности, сульфиды: как правило, они являются проводниками или полупроводниками, ширина запрещенной зоны варьируется от ~3 эВ для сфалерита до, к примеру, ковеллина, проявляющего металлические свойства. О методических приемах для рамановского эксперимента в русле исследования, например, локальных перегревов сульфидов сообщалось в [Xi et al., 2019; Weber et al., 2017], где упор делали на вариациях мощности лазера. В [Xi et al., 2019] сообщалось, что под действием высокой мощности лазера халькопирит в конечном итоге превращается в гематит, так как сфокусированное лазерное излучение может привести к созданию локальной высокотемпературной среды на образце. Начало окисления халькопирита, приводящее к образованию некоторого количества FeS, происходит уже при 2.87 мВт. Как отмечено в [Xi et al., 2019], плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми халькопирита состоит из 3d состояний атомов Fe и 4p состояний атомов S. Энергия электрона d-орбитали выше, чем энергия электрона p-орбитали. Fe более активно, чем Cu, и реагирует с кислородом воздуха, образуя новые соединения, такие как гематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Время интегрирования также является ключевым фактором термической деградации. Длительное время интегрирования при высокой мощности лазерного излучения может в определенной степени повредить образцы (на что тоже в [Xi et al., 2019] предлагается обратить внимание). В [Weber et al., 2017] отмечено, что сульфиды железа, такие как троилит (FeS, т.е. одна формульная единица S в стехиометрической формуле), или с переменным содержанием серы, как, например, в пирротине (Fe<sub>n</sub>S<sub>n+1</sub>), чувствительны к окружающей атмосфере во время рамановского эксперимента, что можно сравнить с процессом горения, например, FeS<sub>2</sub> → FeS → FeO → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В рамках настоящей работы на примере ряда синтетических узкозонных (~1 эВ) сульфидов (CuFe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, CsIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, RbIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>) был выполнен факторный эксперимент, благодаря которому удалось выполнить адекватный подбор условий рамановского эксперимента для такого рода соединений.

### Литература

1. Xi S., Zhang X., Luan Z., Du Z., Li L., Liang Z., Yan J. *Minerals*, 2019, 9(12), 751.
2. Weber I., Böttger U., Pavlov S. G., Hübers H. W., Hiesinger H., Jessberger E. K. *Journal of Raman Spectroscopy*, 48(11), 1509.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №24-73-00009.

# Влияние угла построения изделия на механические характеристики изделий, полученных по технологии Селективного Лазерного Спекания аддитивного производства

Писарев Д.А., Ваграмян Т.А.

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
e-mail: pisarev.d.a@muctr.ru

Аддитивные технологии (АТ) – технологии послойного наращивания и синтеза объектов, основанные на поэтапном формировании изделия путём добавления материала на основу (платформу или заготовку) по данным его цифровой модели.

В работе рассмотрено влияние угла построения изделия (расположение относительно X-Y осей) на предел прочности на растяжение и относительное удлинение образцов из полиамида-12, изготовленных по технологии Селективного Лазерного Спекания (СЛС) аддитивного производства. Технология СЛС заключается в создании твердотельного объекта из порошкообразного материала посредством его расплавления лазерным лучом [1].

На свойства СЛС-изделий влияют многочисленные параметры процесса, которые можно условно разделить на две группы: параметры лазера и параметры построения. К параметрам лазера относятся мощность, скорость и интервал сканирования. К параметрам построения относятся толщина и температура порошкового слоя, а также расположение деталей. В работе исследовались параметры построения. Все параметры должны быть оптимизированы для получения деталей с заданными размерами, структурными и механическими свойствами [2].

В соответствии с ГОСТ 11262— 2017, исследования проводились на образцах типа 1В. 3-D модель исследуемых образцов предварительно спроектирована в CAD-системе. Образцы изготовлены на 3-D принтере ONSINT SM 200 при мощности CO<sub>2</sub> лазера 15 Вт, скорости и дистанции сканирования 2500мм/сек и 0,25 мм, соответственно. Высота слоя построения составляла 100 мкм, температура преднагрева 173°C, фракция порошкового сырья составила 75-130 мкм. Испытания на разрыв проводились на испытательной машине Shimadzu AGX-50 при скорости перемещения зажимов 0,5 мм/сек. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства нового материала

Угол построения, °	0	15	30	45	60	75	90
Предел прочности на растяжение, МПа	39,83	37,5	45,9	43,5	40,62	43,6	36,06
Относительное удлинение, %	14,94	2,90	7,75	5,86	4,43	8,66	3,01

Как видно из таблицы, угол построения изделия существенно влияет на прочностные характеристики. Так, максимальный предел прочности на растяжение достигается при расположении деталей относительно X-Y осей под углом в 30 градусов.

## Литература

1. ГОСТ Р 57558-2017. Аддитивные технологические процессы. Базовые принципы. Часть 1. Термины и определения. – Москва: Стандартинформ, 2017.
2. Wei Han, Lingbao Kong, Min Xu Advances in selective laser sintering of polymers // International Journal of Extreme Manufacturing. - 2022. - №4. – С. 4-6.
3. ГОСТ 11262— 2017. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. – Москва: Стандартинформ, 2018.

## Получение и спекание композиционных порошков $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ со структурой «оболочка – ядро»

Поздова Т.С., Пермин Д.А., Болдин М.С., Назмутдинов М.Д., Ланцев Е.А.,  
Исупова Е.А., Мурашов А.А.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*  
*e-mail: pozdova@unn.ru*

Композитные материалы со структурой «Core-shell» получили широкое распространение в качестве адсорбентов, катализаторов, полупроводников, и функциональной керамики. По сравнению композитами, представляющими собой механическую смесь, порошки, состоящие из частиц, покрытых оболочкой, имеют ряд преимуществ. Равномерное распределение покрытия по поверхности спекаемых частиц позволяет добиться их более плотной упаковки, что приводит к снижению температуры, необходимой для достижения конечной плотности керамики при спекании. В литературе представлено несколько публикаций, в которых описаны частицы «Core-shell», содержащие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Большая часть публикаций посвящена получению композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$ . Данные материалы не рассматриваются в качестве исходного сырья для спекания плотной керамики, поскольку введение соединений других элементов может существенно сказаться на механических и прочностных свойствах целевого материала. В связи с этим, особый интерес представляет получение частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с покрытием в виде переходной фазы или аморфного оксида алюминия.

В настоящей работе порошки со структурой «Core-shell» были получены путем осаждения на частицы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующим прокаливанием. В качестве «ядра» был взят порошок со средним размером частиц 150 нм (Al100, Nanoe, Франция), содержащий 100%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Покрытие было получено гидролизом спиртового раствора изопропилата алюминия на воздухе в течение 8 часов при постоянном перемешивании. Полученный порошок был прокален при 700 °С в течение часа для удаления полупродуктов гидролиза и формирования покрытия из оксида алюминия.

Согласно данным дилатометрии, для порошка с содержанием добавленного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5 и 1 масс. % характерна температура начала усадки 964°С, в то время как чистого и с добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 масс. % - 996°С и 1002°С соответственно. Плотность керамики без добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составила 97.9 %. Наибольшее значение плотности характерно для образца, содержащего 1 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9 %). Для образца, содержащего 5 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , характерна самая большая относительная усадка, при этом меньшая относительная плотность конечная (97.4 %).

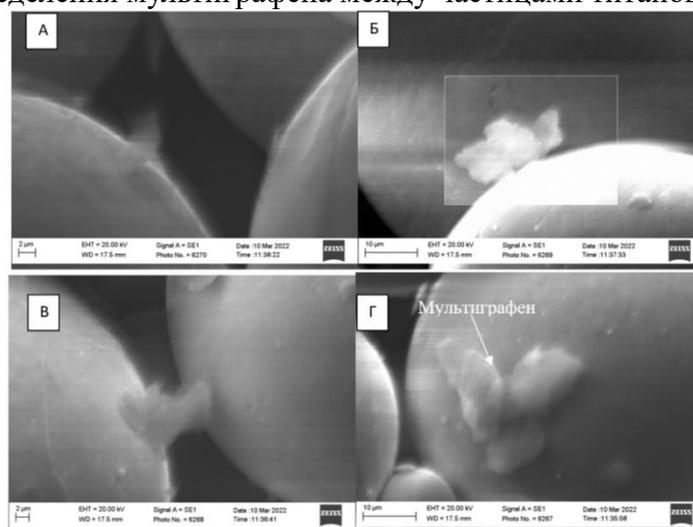
Выводы дилатометрии подтверждаются результатами свободного спекания полученных порошков при 1650°С. Меньшей плотностью обладает образец оксида алюминия, спеченный без добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (96.7 %). Большей относительной плотностью обладает образец, содержащий 1 масс. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (98.4 %). Таким образом, оптимальным количеством спекающей добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является 1 масс.%. Данное количество добавки обеспечивает более плотную упаковку частиц порошка по сравнению с керамикой, спеченной без добавок, а также снижает пористость образца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда: грант РФФ, проект 20-73-10113-П.*

# Изучение микроструктуры композитных материалов с титановой матрицей, модифицированных мультиграфеном, изготовленных методом горячего изостатического прессования

Прилипко Е.А., Аникин В.Н., Ерёмин С.А., Добрица И.И., Чучков А.А.  
ФГБУ "Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт тугоплавких металлов и твердых сплавов"  
e-mail: prilipko1998@yandex.ru

Исследование посвящено анализу микроструктуры титаноматричных композитных материалов, модифицированных мультиграфеном, полученных методом горячего изостатического прессования [1-3]. Применены методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской дифракции (XRD). На рисунке 1 представлено СЭМ-изображение распределения мультиграфена между частицами титанового сплава.



А – СЭМ-изображение мультиграфена, равномерно распределенного между частицами титана; Б – Визуализация распределения мультиграфена в титановой матрице; В – Образование «мостиков»; Г – Изображение механического взаимодействия между компонентами

**Рисунок 1.** Частицы титанового сплава, покрытого мультиграфеном

Результаты исследования позволяют понять влияние мультиграфена на микроструктуру и свойства титаноматричных композитных материалов, изготовленных методом горячего изостатического прессования.

## Литература

1. Reinforcement with graphene nanoflakes in titanium matrix composites / Cao Z. [e.a.]. // Journal of Alloys and Compounds, 2017, 696, 498-502.
2. Enhanced mechanical properties of few – layer graphene reinforced titanium alloy matrix nanocomposites with a network architecture / Zhang F. [e.a.]. // Materials & Design, 2020, 186, 108- 330.
3. Processing and mechanical properties of Ti 6Al 4V/Ti-C in situ composite fabricated by gas – solid reaction / Kim Y. J., Chung H., Kang S. J. L. // Materials Science and Engineering, 2002, 333, 343- 350.

Работа выполнена в рамках программы RNF-2023-004 «Исследование фазо- и структурообразования в системе Ti-6Al-4V-C (мультиграфен) в различных термодинамических условиях».

## Нанесение оксидных нанопокрывтий методом атомно-слоевого осаждения для регулирования биокоррозии и биосовместимости магниевых сплавов

Рытова М.А.<sup>1</sup>, Назаров Д.В.<sup>1,2</sup>, Козлова Л.А.<sup>1,2</sup>, Вартиайнен В.В.<sup>1</sup>,  
Рогачева Е.В.<sup>3</sup>, Овчаренко Е.А.<sup>4</sup>, Юдинцева Н.М.<sup>4</sup>

1 - СПбПУ, Россия, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

2 - СПбГУ, Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский пр., д.26

3 - Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера, Россия, 197101,  
Санкт-Петербург, ул. Мира, 14

4 - Институт цитологии РАН, Россия, 194064, Санкт-Петербург, Тихорецкий пр., 4  
e-mail: rytova.mari@gmail.com

В настоящее время медицина нуждается в улучшении свойств материалов для биоразлагаемых имплантов. Для успешного функционирования биоразлагаемые импланты должны быть стабильны в течение определенного времени, а затем постепенно растворяться в организме в результате биокоррозии. Благодаря сочетанию необходимых механических характеристик, биоразлагаемости и биосовместимости магниевые сплавы наиболее перспективны для практического применения в имплантах данного типа. Однако в ряде случаев разложение материала протекает на ранних стадиях слишком активно, что приводит к ряду негативных последствий для организма реципиента. Для решения данной проблемы проводят нанесение защитных покрытий. Метод атомно-слоевого осаждения (АСО) является наиболее перспективным для нанесения защитных оксидных нанопокрывтий за счет возможности циклично наращивать покрытия, тем самым прецизионно контролировать их толщину. При этом используя и чередуя разные реагенты, можно получать смешанные оксиды с уникальными свойствами.

В данном исследовании методом АСО проводили нанесение защитных покрытий различного химического состава -  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Al_2O_3-TiO_2$  (АТО),  $ZnO-TiO_2$  (ZTO) на поверхности магниевых сплавов МА2-1пч. Толщины варьировались от 20 до 80 нм. Морфология, структура и химический состав полученных покрытий исследовались с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС), метода лежащей капли и рентгенофазового анализа (РФА). Биокоррозия покрытий анализировалась методами весового анализа и измерения потенциодинамических кривых в физиологическом растворе Рингера. Испытания на биосовместимость *in vitro* проводились с использованием остеобластоподобных и мезенхимальных стволовых клеток линий MG-63 и FetMSC. Испытания на антибактериальные свойства покрытий проводились с использованием штаммов *S. aureus*, *A. Baumannii* и *P. aeruginosa*.

Результаты показали, что путем варьирования состава и толщины покрытий можно регулировать антикоррозионные свойства и биосовместимость в широких пределах, что может позволить повысить качество и функциональность биоразлагаемых имплантов на основе магния. Наилучшие результаты по биосовместимости *in vitro* и эффективные антикоррозионные свойства продемонстрировали образцы с покрытиями на основе смеси оксидов алюминия и титана – АТО. Наименьшую жизнеспособность клеток на поверхности образцов и активную биокоррозию выявили у образцов с покрытиями из чистых оксидов цинка и оксида титана.

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФ (проект № 24-73-00115).

## Разработка комплекса измерительных и метрологических методик дифракционных исследований функциональных материалов на серийных лабораторных дифрактометрах

Серебренникова П.С.<sup>1,2</sup>, Громилов С.А.<sup>1,2</sup>

1 - Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,  
Новосибирск, Россия

2 - Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия  
e-mail: serebrennikova@niic.nsc.ru

Переход к определению параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) на отдельных монокристаллах бывает необходим, когда высокая степень перекрытия линий на дифрактограммах поликристаллов делает невозможным качественную обработку профилей и достоверное определение их центров тяжести. Тем не менее, точность определения ПЭЯ на серийных монокристалльных дифрактометрах остается низкой – относительная ошибка таких измерений может достигать до  $10^{-2}$  [1]. При этом, существующие методики точного определения ПЭЯ с относительной ошибкой  $10^{-7}$ - $10^{-8}$  [2], как правило, не могут быть реализованы на приборах стандартных конструкций.

В настоящей работе предложен комплекс методов уточнения ПЭЯ монокристаллов на лабораторных приборах, основанных на калибровке отрезков экваториальной окружности гониометра по внешнему монокристаллу-эталоны. Все эксперименты проводились на лабораторном дифрактометре Bruker D8 Venture (микрофокусная трубка Incoatec I $\mu$ S 3.0, MoK $\alpha$ -излучение, детектор PHOTON III). Предложенный комплекс методик был применен при разработке нового рентгенографического эталона средних углов –  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (пр. гр.  $I-43d$ ,  $a = 10.497 \text{ \AA}$ , угловое положение первой линии на медном излучении –  $20.7^\circ$ ). На примере исследования 10 монокристаллов размерами  $\sim 40 \text{ мкм}$ , отобранных из разных частей исходного монокристалла  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (VGO), показано, что относительная погрешность измерений с использованием предложенных методик не превышает  $5 \times 10^{-5}$  на углах дифракции порядка  $120^\circ$ . Усредненный по 10 кристаллам ПЭЯ VGO составил  $10.5178 \text{ \AA}$ .

При проверке эффективности применения VGO в качестве рентгенографического эталона было проведено два эксперимента. В первом монокристалл VGO использован в качестве внешнего эталона при уточнении ПЭЯ Ge: отличие полученного значения  $a_{\text{эксп}} = 5.65762$  от эталонного [3] составляет  $0.0002 \text{ \AA}$ . Во втором эксперименте поликристалл VGO был использован в качестве внутреннего эталона при уточнении ПЭЯ Si в схеме Брэгга-Брентано, в результате получено значение  $5.43101$ , которое отличается от эталонного на  $0.0001$  [3]. Дополнительно с высокой точностью исследован температурный ход ПЭЯ монокристаллов VGO в диапазоне  $100\text{-}500 \text{ K}$ :  $\langle a_{11} \rangle = 5.8 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ .

### Литература

1. Serebrennikova P.S., Gromilov S.A. *J. Struct. Chem.*, 2022, 63(11), 1856.
2. Lider V.V. *Physics-USpekhi*, 2020, 63, 907.
3. Лисойван В.И. Измерение параметров элементарной ячейки на однокристалльном спектрометре. Новосибирск: Наука, 1982, 126.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-22-20017, <https://rscf.ru/project/24-22-20017/>. Авторы благодарят к.х.н. Шлегеля В.Н. за предоставленный образец  $\text{Vi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ .

## **Метод химического осаждения из растворов: факторы, влияющие на равномерность и дефектность тонких пленок**

Серегин Д.С., Вишнеvский А.С., Воротилов К.А.

*РТУ МИРЭА, Россия, г. Москва*

*e-mail: d\_seregin@mirea.ru*

Метод химического осаждения из растворов широко используется для получения тонких пленок и предполагает различные процессы при нанесении: центрифугирование, вытягивание из растворов, спрей пиролиз и др. Для применения в микроэлектронике и оптике наиболее важное значение имеет метод центрифугирования пленкообразующего раствора, приготовленного путем золь-гель реакций. Теоретическое рассмотрение процесса, анализирующее движение конвективных потоков и динамику испарения растворителя, предполагает высокую равномерность при нанесении на подложки круглой формы. Однако экспериментальные результаты, полученные за долгие годы использования данного метода, показывают, что получение равномерного и бездефектного покрытия зачастую является сложной задачей и зависит от многих факторов, связанных как с процессами в исходном пленкообразующем растворе, так и на стадии формирования пленки.

В настоящем докладе обсуждаются проблемы нанесения тонких кремнийорганических пленок и методы, обеспечивающие формирование бездефектных покрытий. Среди обсуждаемых проблем – отсутствие смачивания подложки раствором, стягивание пленки после нанесения, растрескивание при сушке, образование множественных точечных дефектов и одна из самых трудно решаемых проблем – формирование полос радиального разбега (т.н. striations). Традиционно появление полос радиального разбега связывают с капиллярными силами, вызывающими конвекцию, которые могут возникать как за счет температурных градиентов, так и за счет градиента состава. Капиллярные эффекты, обусловленные градиентом состава, известны под общим названием «эффект Марангони» и могут возникать вследствие испарения растворителя во время центрифугирования [1].

В данной работе методами оптической микроскопии и спектральной эллипсометрии проведены исследования влияния состава растворов алкоголятов кремния на качество формируемых кремнийорганических пленок. Показано, что содержание воды в пленкообразующем растворе критически влияет на количество точечных дефектов. Среди эффективных решений проблемы полос радиального разбега – использование смеси растворителей или поверхностно-активных веществ.

### **Литература**

1. Scriven L., Sternling C. Nature, 1960, 187, 186.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ ФГФЗ-2023-0005)*

# Новый метод синтеза суперионных нанофторидов $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ( $R = La, Ce, Pr$ ) со структурой тисонита

Каримов Д.Н., Кошелев А.В., Сорокин Н.И.

НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Суперионные нанофториды со структурой тисонита ( $LaF_3$ ) находят широкое применение в качестве фтор-ионных твердых электролитов в гальванических элементах и аккумуляторах [1]. Синтез суперионных проводников  $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  ( $R = La, Ce, Pr$ ) со структурой тисонита в наносостоянии новым препаративным методом, используя термическое разложение трифторацетатных (ТФА) прекурсоров, и их исследование методами РФА, электронной микроскопии и импедансной спектроскопии для выяснения возможностей потенциального применения является актуальной задачей.

Нанопорошки синтезировали термическим разложением ТФА  $La, Ce, Pr$  и  $Sr$ , которые получены растворением оксидов и карбонатов соответствующих металлов в избытке трифторуксусной кислоты. Непосредственно перед синтезом ТФА выдерживали при  $130^\circ C$  и давлении  $\sim 1 \times 10^{-3}$  Па в течение 2 ч для удаления остаточной и кристаллизационной воды. Разложение прекурсоров проводили в стеклоуглеродных или Pt тиглях в динамическом вакууме ( $335^\circ C$ , 2 ч). Декарбонизацию нанопорошков выполняли их прокаливанием на воздухе ( $500^\circ C$ , 2 ч). Продуктами синтеза, по данным РФА, являются однофазные твердые растворы со структурой тисонита (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ). Параметры элементарной ячейки для составов  $R_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$  ( $R = La, Ce, Pr$ ) хорошо совпадают с данными [2]. Средний размер кристаллических зерен в нанопорошках составляет 20–30 нм.

Керамические образцы диаметром 3–8 мм получали методом одноосного статического прессования (300–600 МПа, 10 мин) на воздухе при комнатной температуре. Плотность спрессованных таблеток составляла  $\sim 80\%$  от теоретического значения. Постоянно-токовую проводимость  $\sigma_{dc}$  нанофторидов измеряли методом импедансной спектроскопии (Ag-электроды) в вакууме  $\sim 1$  Па в режиме охлаждения. Относительная погрешность измерений  $\sigma_{dc}$  составляла 5%. Ионная проводимость синтезированных нанокерамик  $R_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ , равная  $\sigma_{dc} = 1 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3}$  См/см при 433 К ( $160^\circ C$ ), превышает электропроводность нанокерамики (например,  $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$  [3]), полученной методами механохимии, в  $\sim 10$  раз.

## Литература

1. Zhang M., Cao X., Hao Y. et al. *Energy Reviews*, 2024, 3, 100083.
2. Соболев Б.П., Александров В.Б. и др. *Кристаллография*, 1976, 21(1), 96.
3. Anji Reddy M., Fichtner M. *J. Mater.Chem.*, 2011, 21, 17059.

Работа проведена в рамках выполнения работ по гранту РНФ № 23-23-00479, <https://rscf.ru/project/23-23-00479> с использованием оборудования центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» НИЦ «Курчатовский институт».

# Электропроводность нанокристаллического электролита (La,Nd)<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>, синтезированного из водных растворов нитратов

Сорокин Н.И., Бучинская И.И.

НИЦ "Курчатовский институт", Москва, Россия

e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Твердые растворы со структурой тисонита (LaF<sub>3</sub>) широко применяются в конструкциях фтор-ионных источников тока, развитие которых является важным направлением в низковольтной энергетике из-за их превосходных энергетических характеристик. Цель работы – синтез нанокристаллического электролита со структурой тисонита в тройной системе LaF<sub>3</sub>–NdF<sub>3</sub>–SrF<sub>2</sub> методом соосаждения из водных растворов нитратов, получение нанокерамики на его основе, исследование нанокристаллического электролита методами РФА и импедансной спектроскопии для выяснения возможностей его потенциального применения.

Для экспериментов выбран состав (La<sub>0.5</sub>Nd<sub>0.5</sub>)<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub> (по шихте). Для синтеза нанофторида использовали реактивы La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O, Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 46% раствор HF, бидистиллированную воду и посуду из политетрафторэтилена. Полученный раствор из нитратов с учетом стехиометрического соотношения катионов La : Nd : Sr = 47.5 : 47.5 : 5 прикапывали в 20-кратный избыток 0.5М раствора HF, декантировали и 4-кратно промывали бидистиллированной водой. После центрифугирования получалась плотная гелеобразная масса, которая после сушки на воздухе при 50°C в течение 20 ч превращается в прозрачный ксерогель. Высушенный ксерогель измельчали и прокаливали при 350°C в течение 2 ч.

РФА (рентгеновский дифрактометр RigakuMiniFlex 600, пакет программ Jana2006) показал, что осажденный методом “мягкой химии” продукт в форме прозрачного ксерогеля является однофазным, имеет структуру тисонита (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) и средний размер кристаллических зерен равен 10–11 нм. Параметры тригональной элементарной ячейки твердого раствора равны  $a = 7.1008(4)$  и  $c = 7.2796(5)$  Å.

Образец диаметром 3 мм и толщиной 1.65 мм приготовлен прессованием (ручной пресс Karl Zeiss, 600 МПа, 10 мин), его плотность составляла 85% от рентгенографической. Электрофизические измерения проведены в интервале температур 300–811 К в режиме охлаждения (импедансметр Tesla BM-507, Ag-электроды, вакуум). С увеличением температуры проводимость  $\sigma_{cer}(T)$  керамики возрастает от  $1.7 \times 10^{-6}$  до  $3.3 \times 10^{-2}$  См/см (в  $\sim 2 \times 10^4$  раз). На зависимости  $\sigma_{cer}(T)$  наблюдается изгиб при 562 К, являющийся характерной особенностью для тисонитовых фторидов. Энтальпия активации ионного переноса равна 0.477(5) и 0.368(5) эВ при 300–562 и 562–811 К соответственно. Механизм электропроводности обусловлен миграцией вакансий фтора по границам нанокристаллических зерен.

Полученные высокие кондуктометрические характеристики керамики, приготовленной из нанопорошка (La,Nd)<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>, позволяют рассматривать метод соосаждения из водных растворов в качестве эффективной и экономичной технологии получения твердых электролитов для их практического использования во фторидном материаловедении.

*Работа проведена в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 23-23-00479, <https://rscf.ru/project/23-23-00479> с использованием оборудования центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов» НИЦ “Курчатовский институт”.*

# Использование метода высокотемпературной магнетохимии при исследовании транспортных свойств нестехиометрических оксидов

Сунцов А.Ю.<sup>1</sup>, Политов Б.В.<sup>1</sup>, Шишкин Д.А.<sup>2</sup>

1 - ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

2 - ИФМ УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: suntsov@ihim.uran.ru

Электронная проводимость является одним из наиболее востребованных свойств твердых тел и определяет основной спектр их потенциальных приложений. В этой связи высокий научный интерес представляют оксиды со смешанной проводимостью, образованные щелочноземельными и/или редкоземельными элементами, а также 3d металлами, ответственными за электроперенос. Известно, что ионы переходных металлов восприимчивы к изменению температуры: легко меняют степень окисления при удалении кислорода из оксида, а также допускают внутренние электронные переходы, известные в литературе как процессы диспропорционирования. Поэтому структура электронных дефектов таких соединений представляет собой сложную систему, которая допускает различные сценарии переноса заряда, сменяющие друг друга при варьировании температуры. Кроме того, переходные металлы могут стабилизироваться в различных спиновых конфигурациях, которые также влияют на процесс переноса заряда и значительно усложняют интерпретацию экспериментальных данных. Поскольку для успешного дизайна новых оксидных фаз с высокой электропроводностью следует понимать механизмы электропереноса, то необходимы аргументированные модельные представления, учитывающие сочетание описанных выше факторов.

В настоящей работе был реализован комплексный подход, позволяющий с высокой точностью описать температурные зависимости электропроводности в нестехиометрических по кислороду фазах на основе  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  с замещением ионов кобальта электроинертными и электроактивными катионами. Сочетание методов кулонометрического титрования, термогравиметрии, электропроводности на постоянном токе, дополненных методом высокотемпературной магнетохимии позволили учесть реакции восстановления переходных металлов, непрерывно протекающие при повышении температуры, локальные процессы перераспределения заряда и вероятные спиновые переходы. В результате были раскрыты некоторые особенности электропереноса. Показано, что ионы октаэдрически координированного трехзарядного иона кобальта не принимают участия в переносе заряда ввиду «спиновой блокады», наблюдаемой ранее при температурах ниже 300К. [1] Анализ полученных результатов дает обоснованные основания для дальнейшего выбора легирующих добавок, позволяющих без ущерба электропроводности воздействовать на такие характеристики кобальтитов как термодинамическая стабильность и температурное расширение.

## Литература

1. Taskin A., Ando Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95, 176603.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания №124020600008-5 для ИХТТ УрО РАН.

# Исследование слоистых халькогенидов металлов с двойными интеркалантами в системах $\text{Na}_x\text{Me}_y\text{TiSe}_2$ и $\text{Na}_x\text{CuCrSe}_2$ электрохимическими методами

Суслов Е.А.<sup>1,2</sup>, Кузнецова А.Ю.<sup>1</sup>, Постников М.С.<sup>1,3</sup>, Титов А.Н.<sup>1</sup>

1 - ИФМ УрО РАН, Россия, 620990, Екатеринбург, С. Ковалевской, 18

2 - УрГАУ, Россия, 620075, Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42

3 - УГГУ, Россия, 620144, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

e-mail: suslov-ea@mail.ru

Интеркалатные соединения типа  $\text{M}_x\text{TiSe}_2$  интересны в виду изменения их свойств при внедрении постороннего металла. В зависимости от металла (М) интеркаляция может быть обратимой (Na, Li, Cu) и необратимой (Fe, Ni, Co) при комнатной температуре. В настоящей работе рассмотрены случаи совместной интеркаляции и влияния преинтеркалированных металлов. Преинтеркалированные 3d-металлы не только занимают доступные позиции для последующего интеркаланта, но и оказывают влияние на структуру соединения, фазовые границы, диффузию интеркаланта, а также имеют возможность перехода из одного типа позиций в другие.

Слоистые материалы на основе халькогенидов титана интересны как материалы для электродов, магнитных устройств и элементов памяти. Фазовые равновесия и кинетика диффузии связаны со временем отклика и определяют возможности использования таких материалов. Замещения по подрешетке металла или халькогена, а также преинтеркаляцией в межслоевое пространство дополнительных металлов может изменить эти параметры [1, 2]. В качестве модельных материалов были выбраны  $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  и  $\text{Na}_x\text{CuCrSe}_2$ .

Материалы достаточно отличны, и в виду их особенностей использовали разные схемы синтеза.  $\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  получен из синтезированной ранее матрицы  $\text{TiSe}_2$  (850°C) с последующим внедрением никеля (850°C). Материал  $\text{CuCrSe}_2$  получен сразу из элементов (850°C). Составы получены по точным навескам, а синтезы производили в вакууммированных кварцевых ампулах. Натрий же интеркалировали в матрицы в электрохимических ячейках  $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  и  $\text{Na}|\text{Na}^+|\text{Na}_x\text{CuCrSe}_2$ . В качестве электролита применяли 1 М раствор  $\text{NaClO}_4$  в пропиленкарбонате (PC) и в смеси этилкарбонат, диэтилкарбонат (EC:DEC, 1:1) [3].

Фазовые границы в системах  $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  и  $\text{Na}_x\text{CuCrSe}_2$  были определены методом кулонометрического титрования, а порядок коэффициентов диффузии натрия был рассчитан из метода гальваностатического прерывистого титрования (GITТ) по уравнению:

$$D = \frac{4}{\pi t} \left( \frac{n_m V_m}{S} \right)^2 \left( \frac{\Delta E_S}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (1)$$

В ходе работы была установлена возможность обратимой интеркаляции натрия в системе  $\text{Na}_x\text{CuCrSe}_2$  с сохранением структуры матрицы, а также установлены структурные границы в системе  $\text{Na}_x\text{CuCrSe}_2$ . Порядок коэффициента диффузии ионов натрия для системы  $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  соответствует  $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, а для  $\text{Na}_x\text{CuCrSe}_2$  —  $10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с. В системе  $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2$  определено количество преинтеркалированного никеля, которое существенно меняет на подвижность слоев и границы фазовых равновесий ( $y=0,6$ ).

## Литература

1. Whittingham M. S. // Chem. rev. 2004. 104. 4271-4302.
2. Suslov E. A. et al. // Ionics. 2016. 22. 503-514.
3. Ponrouch A. et al. // Energy Env. Sci. 2012. 5. 8572-8583.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ проект 22-13-00361.

## Новый высокоэнергетический полиморф бета-циклодекстрина

Талашманова С.М., Гатиатулин А.К.

Казанский Федеральный университет, Казань, Россия

e-mail: ms.talashmanova@gmail.com

Натуральные циклодекстрины (ЦД) являются наиболее используемыми макроциклическими «хозяевами» в фармацевтике, косметике, пищевой и лёгкой промышленности. В большинстве практических применений ЦД и их комплексы используются в твердой форме. Наиболее широко применяется β-циклодекстрин (βЦД). Важное свойство циклодекстринов — это повышение растворимости труднорастворимых в воде препаратов за счет своей гидрофильной наружной оболочки. При этом из всех натуральных циклодекстринов βЦД имеет относительно плохую растворимость и медленную скорость растворения в воде. Повышение скорости растворения может быть достигнуто с помощью метастабильной полиморфной формы вещества. Таким образом, поиск высокоэнергетических полиморфных форм βЦД является практически важным. Предыдущие сообщения о полиморфизме циклодекстринов относятся исключительно к их комплексам включения, в то время как о полиморфизме свободных нативных ЦД до сих пор не сообщалось. В текущей работе был обнаружен новый полиморф βЦД, изучены его термостабильность, теплоемкость, кинетика соответствующего полиморфического перехода, параметры кристаллической решетки, изотермы гидратации, скорость и энтальпия растворения в воде.<sup>1</sup> В том числе для сравнения свойств растворения были изучены аморфный βЦД и 2-гидроксипропил-бета-циклодекстрин, который широко используется для солюбилизации.

### Литература

1. Gatiatulin A.K., Balakhontsev I.S., Talashmanova S.M., Ziganshin M.A., Gorbachuk V.V. *Chemistry*, 2024, 6, 51.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного Фонда и Академии наук Республики Татарстан по проекту № 24-23-20024.*

# Синтез композитов анатаз/брукит/углерод низкотемпературным термолизом гликолята титана. Структурные и фотоэлектрохимические свойства

Ульянова Е.С., Шалаева Е.В., Красильников В.Н., Гырдасова О.И.,  
Зыков Ф.М., Кошкина А.А.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия  
e-mail: tsivileva.yekaterina@yandex.ru*

Композиты на основе  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с двухфазным диоксидом титана анатаз/брукит/углерод являются перспективными фотоактивными материалами [1]. Повышенная фотоактивность подобных матриц связана с эффективным процессом разделения фотогенерированных пар электрон-дырка на интерфейсных границах благодаря возникновению связей Ti-C и Ti-O-C, и хорошим выравниванием запрещенной зоны между компонентами гетероструктуры [1].

Получение композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей требует строгого температурного режима. В ряде работ синтез данного композита проводится многоступенчатым гидротермальным методом или one-step методом [1]. Исследования, посвященные получению композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукитной матрицей низкотемпературным термолизом из гликолята титана в настоящее время отсутствуют.

В данной работе композит  $\text{TiO}_2/\text{C}$  синтезирован методом термолиза из гликолята титана при различных температурах 300°C, 350°C и 400°C, с последующими отжигами в воздушной и гелиевой атмосфере. Структурно-химические свойства и фазовый состав композита исследованы методами рентгеновской дифракции, микроскопии высокого разрешения (HRTEM), методом комбинационного рассеяния (КР), фотолюминесценции (PL) и дифференциальным термическим анализом. Фотоэлектрохимические свойства композитов протестированы с помощью спектроскопии эффективности преобразования падающих фотонов в ток (IPCE).

Установлено, что при температуре 350 °C в воздушной атмосфере формируется композит  $\text{TiO}_2/\text{C}$  с анатаз/брукит/аморфной матрицей (брукита до 40%), и с содержанием полимерподобного углерода с COO<sup>-</sup> группами (1,4 мас. %). Содержание углеродистой компоненты более чем 1,4 мас% ведет к подавлению роста нанокристаллитов брукита, в большей степени, чем анатаза, что связывается с энергетической стабильностью частиц брукит/углерод. Данный материал является промежуточным продуктом для получения композитов  $\text{TiO}_2/\text{C}$  богатых брукитом (не менее 20%) с высокой степенью кристалличности и оптимальным содержанием полимерподобного углерода ( $\approx 0,3\%$ ).

Фотоэлектрохимические тесты демонстрируют, что именно композиты  $\text{TiO}_2/\text{C}$  богатые брукитом (не менее 20%) имеют наилучшие значения IPCE. Повышенные значения IPCE в композитах  $\text{TiO}_2/\text{C}$  богатых брукитом, связывается с предпочтительной энергетической стабильностью пар брукит/углерод и образованием гетероструктур анатаз/брукит/углерод с подходящим выравниванием запрещенной зоны.

## Литература:

1. Etacheri V., Michlist G., Seery M.K. et al. J. ACS Advanced Mater. 5 (2013) 1663.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием для ИХТТ УрО РАН (АААА-А19-119031890025-9).*

# Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и керамики в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Ni}(\text{Co})\text{O}$ в качестве катодных материалов для среднетемпературных топливных элементов

Калинина М.В.<sup>1</sup>, Фарафонов Н.В.<sup>2,1</sup>, Мякин С.В.<sup>2</sup>, Кручинина И.Ю.<sup>1</sup>

1 - Институт Химии Силикатов, Санкт-Петербург, Россия

2 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: nikolayfarafonov23@gmail.com

В настоящее время использование водорода и топливных элементов, являющихся основой водородно-ориентированной экономики, открывает уникальный путь получения «безопасной» энергии, выработка которой не влияет на климат, обеспечивает повышение эффективности использования энергии и способствует созданию энергетических источников, свободных от выброса парниковых газов.

Целью данной работы является синтез методом совместной кристаллизации солей и исследование физико-химических свойств нанопорошков и керамических катодных материалов с развитой пористой структурой и высокой смешанной электропроводностью в системах  $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Co}(\text{Ni})\text{O}$  в качестве компонентов современных среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТТОТЭ).

Синтезированы нанопорошки с размером кристаллитов  $\sim 12-14$  нм, мезопористой структурой с размером пор 4–10 нм, общим объемом пор  $0,017-0,18 \text{ см}^3/\text{г}$ , площадью удельной поверхности 2,6–3,4  $\text{ м}^2/\text{г}$ .

Для создания поровой структуры в нанопорошки добавляли порообразующую добавку - поливиниловый спирт (ПВС).

Получена керамика с орторомбической структурой типа перовскита с ОКР 60-65 нм ( $1200^\circ\text{C}$ ), с пористостью 20-30%, электропроводностью  $\sigma_{700^\circ\text{C}} = 0,45 \cdot 10^{-1} \text{ См/см}$ , числами электронно-ионного переноса  $t_e = 0,92-0,98$ ,  $t_i = 0,08-0,02$ . Результаты исследования температурных зависимостей электропроводности полученных образцов в системе  $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{NiO}$  представлены на рис. Такой вид кривых электропроводности обусловлен тем, что при температурах 600–700  $^\circ\text{C}$  происходит изменение типа проводимости с полупроводникового в металлический.

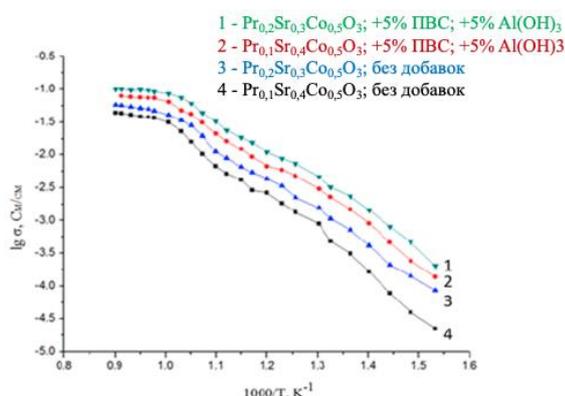


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной электропроводности.

По своим свойствам полученные материалы перспективны в качестве катодов СТТОТЭ.

## Синтез феррита кальция: влияние вида прекурсора и условий получения

Рыжаков А.М., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.

ИГХТУ, Иваново, Россия

e-mail: zyanata@mail.ru

Феррит кальция – перспективный и многофункциональный материал, применяющийся в различных областях. Феррит  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  типа браунмиллерита имеет орторомбическую структуру, состоящую из трехмерного каркаса из октаэдров  $\text{FeO}_6$  и тетраэдров  $\text{FeO}_4$  с двумя кислородными вакансиями.

Изучено получение феррита кальция: твердофазным синтезом с использованием прекурсоров, отличающихся формой источника оксида кальция ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ) и предварительно подготовленных различными способами: простым смешением, механической обработкой ударно-стирающим способом в планетарной мельнице, истиранием; твердофазным синтезом из нитратов кальция и железа с применением и без применения СВЧ-обработки; горением ксерогелей из смесей нитратов кальция и железа с лимонной  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ /янтарной кислотой  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$  в качестве топлива.

Полученные продукты исследовали с применением рентгенофазового, термического, ИК-спектрального анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, низкотемпературной адсорбции азота.

Установлен состав образующихся ферритов кальция. Выявлено, что при использовании керамического синтеза образовывался двухкальциевый феррит  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , который при более высокой температуре ( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ), как правило, превращался в феррит состава  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$ . При использовании нитратов кальция и железа, а также смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$  после истирания и последующего обжига продуктом синтеза являлся однофазный двухкальциевый феррит  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ . Оценены размеры кристаллитов продукта после обжига при различных температурах.

Термический анализ СВЧ-обработанной смеси нитратов кальция и железа показал определенное сглаживание всех стадий дегидратации. Отщепление воды плавно переходило в разрушение нитрат-ионов, при этом, вероятно, изменялся механизм процесса.

Показано, что полученные порошки были мезопористыми с удельной поверхностью, возрастающей в ряду: продукт обжига смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обработанной в планетарной мельнице < продукт горения ксерогеля из смеси нитратов кальция и железа с янтарной кислотой (без отжига и после отжига) < продукт горения ксерогеля из смеси нитратов кальция и железа с лимонной кислотой (без отжига и после отжига). Интересно отметить, что отжиг при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  продуктов горения не оказывал существенного влияния на величину удельной поверхности (для лимонной кислоты:  $14,5\pm 0,6$  и  $14,4\pm 0,4\text{ м}^2/\text{г}$  без отжига и после отжига; для янтарной кислоты:  $9,2\pm 0,4$  и  $9,4\pm 0,3\text{ м}^2/\text{г}$  соответственно). Во всех порошках преобладали мезопоры (2–50 нм). Феррит кальция, полученный керамическим синтезом из смеси  $\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обработанной в планетарной мельнице и обожженной при  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , имел наименьшую удельную поверхность.

*Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).*

## Влияние LiF на молибдатные растворители для LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

Хан Э.В.<sup>1</sup>, Рябов В.В.<sup>2</sup>, Самойлова М.А.<sup>2</sup>

1 - ИГМ СО РАН

2 - ИМЕТ УрО РАН

e-mail: e.khan@g.nsu.ru

В век передовых технологий спрос на кристаллические материалы неуклонно растет, так как область их применения стремительно увеличивается. Примером таких материалов служат кристаллы боратов. Обладая высокими показателями двулучепреломления, оптической однородностью и широким диапазоном прозрачности 160-2600 нм, кристаллы LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (LBO) стали незаменимым компонентом устройств фотоники. При этом их качество влияет на долговечность и функциональные возможности устройств. Важную роль в создании и улучшении кристаллических материалов имеют методики роста. А разработка инновационных и оптимизация уже имеющихся актуальна до сих пор.

Поскольку LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> плавится инконгруэнтно при 834 °С, выращивать его кристаллы непосредственно из расплава затруднительно. Наиболее распространенными растворителями для получения кристаллов трибората лития являются системы, содержащие MoO<sub>3</sub>, способствующие снижению вязкости боратных расплавов. Использование таких флюсов привело к значительному прогрессу в технологии выращивания кристаллов LBO. В настоящее время на передний план вышел поиск путей получения кристаллов с максимально низким значением коэффициента поглощения. Значения равные примерно 0,01% см<sup>-1</sup> при излучении 1065 нм пока являются предельными и зависят от содержания в LBO примесей и включений. Примером подобных примесей выступает молибден.

Экспериментально была обнаружена область первичной кристаллизации LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> в трёхкомпонентной системе Li<sub>2</sub>O - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub> [1]. В системе LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> - LiF отмечена узкая область первичной кристаллизации LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> [2]. Известно, что использование LiF позволяет снижать вязкость боратных расплавов, таким образом, он может стать перспективным компонентом растворителя. Цель данной работы - изучить пространство тетраэдра четырехкомпонентной системы Li<sub>2</sub>O - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MoO<sub>3</sub> - LiF.

Были выделены трехкомпонентные сечения LiF - LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> - Li<sub>4</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>17</sub> и LiF - LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> - Li<sub>2</sub>Mo<sub>4</sub>O<sub>13</sub>. Методами рентгенофазового анализа и спонтанной кристаллизации были обнаружены составы соответствующие области первичной кристаллизации LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub>. Методом вибрационной вискозиметрии было исследовано влияние добавки LiF на вязкость получаемых расплавов.

### Литература

1. Martirosyan N.S., Kononova N.G., Kokh A.E. *JCG*, 2013, 59(5), 846–851.
2. Каплун А.Б. Мешалкин А.Б. *Теплофизика и аэромеханика*, 1994, 1(2), 121-126.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 23-22-10031 и гранта НСО № р-64.*

# Плотность тока обмена и коэффициент переноса рения в расплаве KF-KBF<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KReO<sub>4</sub>

Чернышев А.А., Аписаров А.П., Зайков Ю.П.  
ИВТЭ УрО РАН, Россия, 620066, Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20  
e-mail: aac-vp@ihte.ru

Плотность тока обмена и коэффициент переноса являются важными электрохимическими параметрами для моделирования и оценки процесса электроосаждения. Поскольку плотность тока обмена определяет степень восстановления при приложении окислительно-восстановительного потенциала, важно измерить точное значение этой переменной. В настоящее время исследований по изучению плотности тока обмена и коэффициента переноса рения в расплавах солей отсутствуют. В этом исследовании плотность тока обмена и коэффициент переноса рения измерялись двумя электрохимическими методами в расплавленной соли KF-KBF<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KReO<sub>4</sub>. Кроме того, исследована зависимость плотности тока обмена от концентрации путем получения плотностей тока обмена при различных концентрациях.

Плотность тока обмена редокс-пары Re<sup>0</sup>/Re<sup>7+</sup> была получена с использованием уравнения Батлера-Фольмера. Уравнение Батлера-Фольмера (ур. 1) описывает ток на электроде через перенапряжение ( $\eta$ ) и одновременно возникающие анодный и катодный токи. [1] В условиях большого катодного перенапряжения, когда анодным током можно пренебречь, справедливо тафельское приближение уравнения Батлера-Фольмера (ур. 2). [2]

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[ \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[ -\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right] \right\}, \quad (1)$$

$$i = -i_0 \exp \left[ -\frac{\alpha nF}{RT} \eta \right], \quad (2)$$

где  $i$  – измеренная плотность тока (А/см<sup>2</sup>),  $i_0$  – плотность тока обмена (А/см<sup>2</sup>),  $\alpha$  – коэффициент переноса заряда.  $n$  – число электронов, переданных в рассматриваемой реакции окисления/восстановления (в данном случае  $n = 7$ ),  $F$  – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль),  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(К·моль),  $T$  – температура (К),  $\eta$  – перенапряжение (V).

Для определения плотности тока обмена, поляризационные кривые были перестроены в полулогарифмических координатах. С помощью графика Тафеля был рассчитан коэффициент катодного переноса  $\alpha$ . Для выявления влияния скорости развертки на плотность тока обмена и коэффициент передачи была построена тафельская диаграмма с различными скоростями развертки от 0.1 В/с до 1 В/с. Эксперименты показали, что плотность тока обмена не зависит от скорости развертки и составила  $38.127 \times 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Кроме того, коэффициенты переноса реакции Re<sup>0</sup>/Re<sup>7+</sup> оказались равными от  $0.060 \pm 0.001$  при изменении скорости сканирования от 0.1 В/с до 1 В/с. Результаты показали отсутствие зависимости плотности тока обмена и коэффициента переноса от скорости развертки в исследуемых в настоящей работе условиях.

## Литература

1. Electrochemical Dictionary / ed. Bard A.J., Inzelt G., Scholz F. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012.
2. Rieger P.H. Electrochemistry. 2nd ed. 1994. Dordrecht: Springer Netherlands, 1994.

## Каталитические свойства медно-кобальтовых осадков для щелочного электролиза

Чернышев А.А.<sup>1,2</sup>, Илькина А.А.<sup>1</sup>, Даринцева А.Б.<sup>1</sup>

1 - УрФУ, Россия, 620002, Екатеринбург, Мира ул., 19

2 - ИВТЭ УрО РАН, Россия, 620066, Екатеринбург, Академическая ул., 20

e-mail: a.s.kalashnikova@urfu.ru

В последнее время водород рассматривается как основной источник энергии. Электролизом водных растворов удается получать химически чистый газ, что является несомненным преимуществом. В работах рассмотрена возможность применения электролитических осадков кобальта и меди как катализаторов для реакции выделения водорода при электролизе воды. Полученные из водных растворов пористые электролитические осадки металлов имеют разветвленную дендритную структуру, высокую чистоту и обладают большим диапазоном эксплуатационных характеристик, в том числе высокой удельной поверхностью.

В работе проводили исследования по получению медно-кобальтовых пен разного состава. Для получения металлических пен использовали электролиты разного состава: для осаждения кобальта – раствор 0,1 моль/л  $\text{CoCl}_2$  + 2 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (раствор 1) и меди из раствора 0,1 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 1,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 моль/л  $\text{HCl}$  (раствор 2). Растворы электролитов 3-8 содержали фоном 1,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1 моль/л  $\text{HCl}$ : раствор 3 имел следующий состав – 0,095 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,005 моль/л  $\text{CoSO}_4$ ; раствор 4 – 0,085 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,015 моль/л  $\text{CoSO}_4$ ; раствор 5 – 0,060 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,040 моль/л  $\text{CoSO}_4$ ; раствор 6 – 0,040 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,060 моль/л  $\text{CoSO}_4$ ; раствор 7 – 0,030 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,070 моль/л  $\text{CoSO}_4$ ; раствор 8 – 0,015 моль/л  $\text{CuSO}_4$  + 0,085 моль/л  $\text{CoSO}_4$ . Получение осадков проводили в двухэлектродной ячейке на стальные пластины AISI304, ОПТА были анодами, режим осаждения: 3 минуты при плотности тока 1,8 А/см<sup>2</sup>.

В дальнейшем проводили поляризационные исследования в растворе 1 моль/л NaOH для установления изменения постоянной  $a$  уравнения Тафеля, циклической вольтамперометрией (ЦВА) устанавливали электрохимически активную площадь поверхности (ECSA). Для проверки сохранности каталитических свойств полученных образцов, их подвергали тестированию постоянным током 30, 65 и 100 мА в течение 1 часа. В таблице 1 приведены площади образцов, полученных методом ЦВА до и после теста током, коэффициенты K1 и K2, показывающие увеличение площади поверхности после тестирования постоянным током к исходной площади образца.

Таблица 1. Значения электрохимически активной площади поверхности  $S_{ECSA}$

Номер раствора	$S_{ECSA}$ , до, см <sup>2</sup>	$S_{ECSA}$ , после, см <sup>2</sup> (I=65 мА)	K1	$S_{ECSA}$ , после, см <sup>2</sup> (I=100 мА)	K2
1	1850,0	1312,5	0,7	3312,5	1,8
2	1862,5	3025,0	1,6	4100,0	2,2
3	388,8	3200,0	8,2	3325,0	8,6
4	1756,3	3787,5	2,2	6993,8	4,0
5	272,5	1640,0	6,0	3325,0	12,2
6	325,0	662,5	2,0	9,13	0,0
7	2537,5	537,5	0,2	2,51	0,0
8	330,0	337,5	1,0	880,0	2,7

По совокупности проведенных исследований осадок, полученный в растворе №8, демонстрирует лучшие каталитические свойства среди всех исследуемых: он обладает небольшой поляризацией к реакции выделения водорода и сохраняет электрохимически активную площадь поверхности после тестирования постоянным током.

# Влияние условий синтеза и термообработок на структуру и физические свойства соединений $\text{Fe}_{0.25}\text{TiCh}_2$

Шерокалова Е.М., Мозговых С.Н., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.

УрФУ, Институт естественных наук и математики, Россия, 620062, Екатеринбург, ул. Мира, д.

19

e-mail: elizaveta.sherokalova@urfu.ru

Дихалькогениды переходных металлов  $\text{TCh}_2$  (Т – переходный металл IV, V групп, Ch – халькоген) имеют ярко выраженный квазидвумерный характер кристаллической структуры, что является следствием существования в них так называемой «Ван-дер-Ваальсовой щели» между трехслойными блоками  $\text{Ch-T-Ch}$  [1]. Такая особенность структуры позволяет интеркалировать атомы различных элементов и тем самым создавать слоистые материалы с новыми свойствами. Действительно, как показали исследования, физические свойства таких соединений существенно отличаются от свойств исходных матриц  $\text{TCh}_2$  [1,2]. Особое внимание уделяется интеркаляции атомов 3d-переходных металлов, атомы которых обладают незаполненными электронными оболочками. Так, например, в соединениях  $\text{Fe}_x\text{TiCh}_2$  (Ch = S, Se) варьируя концентрацию атомов железа, можно получать различные типы магнетиков: спиновые/кластерные стекла ( $x \leq 0.2$ ), антиферромагнетики ( $x \geq 0.25$ ), ферромагнетики ( $x \geq 0.66$ ). При этом авторы исследований приводят не только различные критические температуры, но и разные концентрационные интервалы, в которых наблюдают тот или иной тип магнитного упорядочения [3-5].

В работе методом твердофазного ампульного синтеза при различных термодинамических параметрах получены образцы  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$  и  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ . Исследована их кристаллическая структура, магнитные и магниторезистивные свойства. Установлено, что интеркаляция железа в парамагнитные матрицы  $\text{TiSe}_2$  и  $\text{TiS}_2$  приводит к формированию ближнего магнитного порядка в соединении  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$  и антиферромагнитного упорядочения в  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$  с индуцированным полем переходом в ферромагнитное состояние. В соединении  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ , в зависимости от условий синтеза, температура замерзания  $T_f$  изменяется от 8 К до 43 К, а дополнительный отжиг в парах селена способствует формированию антиферромагнитных кластеров с более высокой  $T_f$ . В соединении  $\text{Fe}_{0.25}\text{TiS}_2$  температура Нееля, величина которой составляет  $T_N \sim 50$  К, практически не зависит от температуры отжига, однако заметно изменяется величина магнитосопротивления от 7 % до 35 %, при этом дополнительный отжиг в парах серы увеличивает значение коэрцитивной силы на 26 %.

Таким образом, в работе показано, что состав матрицы, условия синтеза и последующих термообработок влияют не только на тип магнитного упорядочения, но и на значения таких характеристик, как температура магнитного упорядочения, коэрцитивная сила и магнитосопротивление.

## Литература

1. Wilson J.A., Yoffe A.D. *Adv. Phys.*, 1969, 18(73), 193.
2. Baranov N.V., Gerasimov E.G., Mushnikov N.V. *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, 112(7), 711.
3. Huntley D.R., Sienko M.J. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1984, 52, 233.
4. Shintomi M., Tazuke Y., Takahashi H. *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, 2000, 341, 27
5. Selezneva N.V., Baranov N.V., Sherokalova E.M., Volegov A.S., Sherstobitov A.A. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2021, 519, 167480.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (грант № 22-13-00158).

## **Исследование носителей и нанесенных катализаторов на основе оксида алюминия методом радиального распределения электронной плотности**

**Шефер К.И.**<sup>1,2,3</sup>

*1 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

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

*3 - ЦКП «СКИФ», р.п. Кольцово, Новосибирская область, Россия*

*e-mail: shefer@catalysis.ru*

Нанесенные катализаторы и их составляющие часто являются наноразмерными веществами, в том числе бывают рентгеноаморфными. Это затрудняет исследование фазового состава и структуры этих веществ традиционными дифракционными методами, основанными на анализе положения и интенсивности дифракционных пиков, и требует использования специальных методов. Одним из таких методов является метод радиального распределения электронной плотности, основанный на анализе интенсивности рассеяния в широком интервале углов. Метод позволяет рассмотреть локальную структуру веществ, которая присутствует всегда, в том числе для наноразмерных, разупорядоченных, аморфных материалов.

Наиболее широко в качестве носителей для катализаторов применяются оксиды алюминия, которые существуют в виде различных метастабильных модификаций, различающихся особенностями структуры и свойств. Эти характеристики оксидов в значительной степени зависят от способа и условий их получения. Возникновение новых способов синтеза и модифицирование существующих требуют постоянного исследования этих систем. В данной работе рассмотрены структурные особенности разных оксидов алюминия, прежде всего  $\gamma$ -,  $\eta$ -,  $\theta$ - форм. Показаны возможности метода радиального распределения электронной плотности при исследовании фазового состава и структурных особенностей нанесенных катализаторов, в которых носителем является оксид алюминия, а активным компонентом – благородные металлы (Pt, Rh).

## Модификация поверхности кислород-проницаемых мембран для увеличения транспортных характеристик

Шубникова Е.В., Черендина О.В., Хохлова М.О., Брагина О.А.,

Немудрый А.П.

*ИХТМ СО РАН*

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

Хорошо известно, что оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) используются в качестве материалов для каталитических мембранных реакторов и электродов для твердооксидных топливных элементов. Из большого многообразия составов СКЭП оксидов, перовскитоподобные оксиды на основе ферритов лантана-стронция, обладающие высокой структурной и фазовой стабильностью в восстановительных условиях, представляют особый интерес для их практического применения в рассматриваемых областях. Тем не менее, мембраны на основе ферритов лантана-стронция обладают достаточно низкими кислородными потоками. Согласно многочисленным исследованиям, скорость поверхностного обмена кислорода и, следовательно, общий поток кислорода можно значительным образом повысить за счет увеличения активной поверхности мембраны с помощью активации металлических центров в процессе восстановления.

Целью данной работы является исследование кислородной проницаемости и каталитической активности микротрубчатых (МТ) мембран на основе оксидов  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ , допированных катионами  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  с модифицированной металлическими частицами поверхностью.

В данной работе нестехиометрические оксиды состава  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) были получены с помощью керамического метода синтеза. МТ мембраны были изготовлены с помощью метода фазовой инверсии с последующим высокотемпературным спеканием. Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости проводились в кварцевом реакторе при варьировании давления кислорода с внешней стороны мембраны. Для увеличения скорости образования наночастиц железа и никеля проводили предварительную обработку материалов в восстановительной атмосфере путем пропускания газовой смеси (5%  $\text{H}_2$  /  $\text{Ar}$  95%) на внутреннюю сторону МТ мембран.

Показано, что удельный поток кислорода через МТ мембраны состава  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  увеличивается в 2 раза, а эффективная энергия активации уменьшается в 2 раза после выдержки мембран в восстановительных условиях. Продемонстрирована долговременная стабильность кислородных потоков через полученные МТ мембраны на воздухе. Исследования каталитической активности МТ  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ) мембран в реакции парциального окисления метана (ПОМ) показали высокие значения конверсии метана и селективности по ценным продуктам.

*Работа выполнена при поддержке РФФ, проект №23-43-00130.*

## Реакционная способность и сенсорные свойства нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> при детектировании бензола

Эшмаков Р.С.<sup>1</sup>, Шерстобитов А.В.<sup>1</sup>, Константинова Е.А.<sup>2</sup>, Филатова Д.Г.<sup>1</sup>,  
Румянцева М.Н.<sup>1</sup>

1 - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 199991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 3

2 - Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 199991, Москва, Ленинские горы, 1, строение 2

e-mail: rodion.eshmakov@chemistry.msu.ru

Определение токсичных летучих органических соединений, к которым относится бензол, в воздухе в диапазоне концентраций до единиц миллионных долей (м.д.) является важной задачей, одним из решений которой является использование датчиков на основе полупроводниковых газовых сенсоров. В качестве чувствительного материала широко используют SnO<sub>2</sub>, который, однако, обладает недостаточной чувствительностью. В многочисленных исследованиях показано, что химическая модификация каталитическими добавками позволяет улучшить эксплуатационные качества SnO<sub>2</sub>. Перспективным является синтез нанокompозитов на основе SnO<sub>2</sub>, модифицированного оксидами Mn(III) или (IV), поскольку их активность в реакции окисления бензола хорошо известна.

В данной работе нанокompозиты SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> синтезировали пропиткой SnO<sub>2</sub>, полученного по методу золь-гель, раствором ацетилацетоната марганца(III) с последующим отжигом на воздухе в течение 24 ч при 600°C. Содержание марганца [Mn]/[Mn+Sn] по приготовлению в образцах фиксировали от 0.1 до 10 ат. %. Контроль содержания Mn методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой показал соответствие найденного количества введенному. Фазовый состав нанокompозитов характеризовали методами рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

Исследование сенсорных свойств нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> по отношению к C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (0.1-2 м.д.) показало, что модификация SnO<sub>2</sub> оксидами Mn приводит к повышению сенсорного отклика до 2 раз в случае материалов с содержанием Mn 0.1-0.5 ат. %, в то время как материалы с содержанием Mn 1-1.5 ат. % имеют меньшее преимущество.

*In-situ* DRIFTS исследование взаимодействия SnO<sub>2</sub> и нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> с C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при температурах в диапазоне 25-500°C продемонстрировало, что реакция окисления C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> происходит посредством образования адсорбированных фенолятных групп на первой стадии, далее расщепляющихся с образованием координированных CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. С увеличением содержания Mn в образце с 0 до 1.5 ат. % сигнал фенолятных групп возрастает, что свидетельствует о возрастающей роли окислительной хемосорбции C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> на поверхности нанокompозита. Проведенное исследование каталитической конверсии C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> с масс-спектрометрическим контролем на образцах SnO<sub>2</sub> и нанокompозитов демонстрирует снижение температуры полной конверсии с повышением содержания Mn в образце. При этом обратимая термодесорбция C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> наиболее характерна для образца с содержанием Mn 1.5 ат. %. При низком содержании Mn обратимая термодесорбция C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> не наблюдается вследствие низкой хемосорбции, в то время как при высоком содержании Mn теряется обратимость термодесорбции вследствие полного окисления C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, о чем свидетельствует изменение сигналов, соответствующих массовым числам 44 а.е.м. (CO<sub>2</sub>) и 78 а.е.м. (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-13-00111.*

## Поверхностная модификация частиц полисурьмяной кислоты оксидом вольфрама

Ярошенко Ф.А., Димитренко А.В., Лупицкая Ю.А., Ульянов М.Н.

*ФГБОУ ВО "Челябинский государственный университет"*

*e-mail: fyaroshenko@yandex.ru*

В настоящее время водородные топливные элементы стали ведущей технологией экологически чистой энергии с большим потенциалом для различных применений, таких как портативные источники питания, транспорт и стационарное производство электроэнергии. Но у данных элементов есть недостаток: падение проводимости протонопроводящей мембраны при повышенных температурах и низкой относительной влажности. Уменьшить это можно за счет введения в поры протонпроводящей мембраны наночастиц поверхностно-модифицированной полисурьмяной кислоты (ПСК). Известно, что, благодаря введению ПСК в полимерную матрицу, происходит увеличение влагонезависимости полученных композиционных мембран [1], а модификация поверхности приводит к расширению рабочего интервала температур.

Целью данной работы является синтез поверхностно модифицированных частиц ПСК оксидом вольфрама и исследование ее свойств.

Синтез частиц типа ядро-оболочка на основе ПСК и оксида вольфрама проводили путем приливания равных объемов предварительно полученной суспензии ПСК и 5% раствора вольфрамата натрия. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 3 недель, далее отмывали до отрицательной реакции на хлорид-ионы, сушили при температуре 110 °С в течение часа. Полученный образец, после поверхностной модификации, представлял собой мелкодисперсный порошок белого цвета.

Рентгенофазовый анализ поверхностно-модифицированных частиц показал, что фазовый состав полученных частиц соответствует ПСК. ПЭМ и РЭМ установили, что синтезированные образцы имеют размер от 20 до 200 нм, форма частиц близка к сферической, распределение элементов Na, Sb и W равномерное по всей площади поверхности частицы, в тоже время наблюдается большее сосредоточение ионов вольфрама в поверхностном слое. Термический анализ показал, что процессы дегидратации протекают в 3 стадии в температурном интервале до 450°С.

Выводы: Получены поверхностно-модифицированные частицы полисурьмяной кислоты оксидом вольфрама. Показано, равномерное распределение ионов вольфрама по поверхности частиц полисурьмяной кислоты. Методом термогравиметрии, показано, что процессы потери массы обусловлены удалением молекул воды.

### Литература

1. Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. Синтез и исследование протонной проводимости гибридных материалов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран МФ-4СК, модифицированных полисурьмяной кислотой // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8, № 4. – С. 249-253.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00140*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Пленарные доклады .....</b>	<b>9</b>
<b>Новые электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов</b> <u>Антипов Е.В.</u> .....	11
<b>Наноматериалы для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния: дизайн, свойства, перспективы практического использования</b> <u>Гудилин Е.А., Семенова А.А., Браже Н.А., Веселова И.А.</u> .....	12
<b>Влияние эффектов порядка-беспорядка на особенности кристаллических структур и функциональных свойств твердых растворов замещения неорганических кристаллов</b> <u>Еремин Н.Н.</u> .....	13
<b>Химия твердого тела и тонкопленочные оксидные материалы</b> <u>Кауль А.Р., Маркелова М.Н., Грабой И.Э., Амеличев В.А., Васильев А.Л.</u> .....	14
<b>Кислородный обмен в нестехиометрических перовскитах со смешанной проводимостью</b> <u>Немудрый А.П.</u> .....	15
<b>Проблемы термодинамики и кинетики коллоидно-химического роста гидроксидных плёнок в аммиачных водных растворах</b> <u>Поляков Е.В., Максимова М.А.</u> .....	16
<b>Влияние химической модификации наноразмерного диоксида титана на его фотосорбционные свойства</b> <u>Ремпель А.А.</u> .....	17
<b>Закономерности синтеза композиционных покрытий на основе полимеров из активной газовой фазы</b> <u>Рогачев А.А., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В.</u> .....	18
<b>Нанокристаллические материалы для полупроводниковых газовых сенсоров: химические аспекты формирования функциональных свойств</b> <u>Румянцева М.Н.</u> .....	19
<b>Синтез и свойства оксидных материалов на основе редких металлов</b> <u>Рычков В.Н., Карташов В.В., Денисова Э.И., Жиренкина Н.В., Алешин Д.К., Бакшеев Е.О., Аликин Е.К., Хорошавцева Н.В.</u> .....	20
<b>Термодинамический подход к изучению высокоэнтропийных систем методом высокотемпературной масс-спектрометрии</b> <u>Столярова В.Л.</u> .....	21
<b>Фазовые равновесия и особенности кристаллической структуры перовскитоподобных ферритов/кобальтитов РЗЭ и ЩЗМ при варьировании химического состава</b> <u>Черепанов В.А., Аксенова Т.В., Бастрон И.А., Власова М.А., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Головачев И.Б., Давыдова М.В., Урусова А.С.</u> .....	22
<b>Путешествие в мир одномерных магнетиков: кристаллохимия и физические свойства</b> <u>Шванская Л.В.</u> .....	23
<b>Материалы для твердотельных литиевых аккумуляторов</b> <u>Стенина И.А., Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б.</u> .....	24

<b>Приглашенные доклады.....</b>	<b>25</b>
<b>Переходные металлы внутри двумерного слоя: магнетизм сложных халькогенидов железа и марганца</b>	
<u>Верченко В.Ю.</u> , Каниболоцкий А.В., Степанова А.В., Плёнкин Д.С., Черноухов И.В., Азаревич А.Н., Богач А.В., Кирсанова М.А., Чередниченко К.А., Соболева Я.С., Соболев А.В., Пресняков И.А., Панкратов Д.А., Заяханов В.А., Старчиков С.С., Шевельков А.В.....	27
<b>Термодинамическое описание твёрдых растворов оксидов индия, галлия и цинка</b>	
<u>Винник Д.А.</u> , Зирник Г.М., Трофимов Е.А.....	28
<b>Smart-покрытия нового поколения с функцией таргетной доставки активных компонентов для контроля процесса деградации функциональных материалов</b>	
<u>Гнеденков А.С.</u> , Марченко В.С., Номеровский А.Д., Кононенко Я.И., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. ....	29
<b>Молекулярное распознавание в твердой фазе и полиморфизм лекарственных веществ</b>	
<u>Горбачук В.В.</u> , Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А. ....	30
<b>Структура и свойства слоистых пироксидоподобных соединений <math>RE_2FeTaO_7</math> и твердых растворов на их основе</b>	
<u>Егорышева А.В.</u> , Эллерт О.Г., Попова Е.Ф. ....	31
<b>Новые тенденции в создании эффективных фотокатализаторов для получения водорода на основе перовскитоподобных слоистых оксидов</b>	
<u>Зверева И.А.</u> , Курносенко С.А., Минич Я.А., Силукоков О.И. ....	32
<b>Моноионные магниты в матрицах стабильных неорганических соединений со структурой апатита</b>	
<u>Казин П.Е.</u> , Шарифуллин Т.З., Васильев А.В.....	33
<b>Наноструктурированные полупроводниковые фотокатализаторы восстановления <math>CO_2</math> под действием видимого света</b>	
<u>Куренкова А.Ю.</u> , Сараев А.А., <u>Козлова Е.А.</u> .....	34
<b>Полиэдры Вороного-Дирихле для анализа фазовых переходов</b>	
<u>Пушкин Д.В.</u> , Сережкин В.Н.....	35
<b>Роль ротационных искажений в формировании состояния дипольного льда и релаксационных свойств <math>Vi</math>-содержащих пироксидов</b>	
<u>Таланов М.В.</u> .....	36
<b>Химические реакции на границе раздела воздух - раствор солей металлов и их использование при химической сборке наноразмерных материалов</b>	
<u>Толстой В.П.</u> , Голубева А.А., Гулина Л.Б.....	37
<b>Нерешенные вопросы химического материаловедения</b>	
<u>Федоров П.П.</u> .....	38
<b>Особенности процесса азотирования биметаллической пары <math>Zr-V</math></b>	
<u>Чернявский А.С.</u> , Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Демин К.Ю., Шокодько А.В., Солнцев К.А. ....	39
<b>Клатраты европия и родственные соединения: взаимосвязь структуры и магнитного порядка</b>	
<u>Шевельков А.В.</u> .....	40

<b>Синтез и высокотемпературные свойства смешанных и высокоэнтропийных карбидов</b>	
<u>Шейндлин М.А.</u> , Бгашева Т.В., Булава А.С., Васин А.А., Петухов С.В., Тарасова М.В., Фролов А.М. ....	41
<b>Пироклороподобные твердые растворы системы Y-Fe-Mg(Ca)-Ta-O со свойствами скошенных антиферромагнетиков с <math>T_N &gt; 300</math> К</b>	
<u>Эллерт О.Г.</u> , Егорышева А.В., Кирдянкин Д.И., Попова Е.Ф. ....	42
<b>Аннотации к школе-конференции</b> .....	<b>43</b>
<b>Методы интенсификации процессов синтеза функциональных материалов в жидкой фазе и сопутствующих процессов</b>	
<u>Абиев Р.Ш.</u> .....	45
<b>Термокристаллохимия и метод терморентгенографии моно-и поликристаллов: термическое расширение и фазовые переходы</b>	
<u>Бубнова Р.С.</u> .....	46
<b>Экспериментальные методы определения термодинамических свойств высокотемпературных материалов</b>	
<u>Гавричев К.С.</u> .....	47
<b>Методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей для диагностики структуры и функциональных свойств наноматериалов</b>	
<u>Копица Г.П.</u> .....	48
<b>Возможности спектроскопии ядерного гамма резонанса в исследовании функциональных материалов</b>	
<u>Семенов В.Г.</u> .....	49
<b>Секция 1. Синтез соединений и механизмы реакций</b> .....	<b>51</b>
<b>Влияние УФ и СВЧ излучения на структурообразование оксигидроксида циркония</b>	
<u>Авдин В.В.</u> , Куваева А.О. ....	53
<b>Формирование материалов на основе <math>\text{La}_2\text{NiMnO}_6</math> со структурой двойного перовскита</b>	
<u>Аверкиев Д.Д.</u> .....	54
<b>Образование квантовых точек на основе хитозана в условиях гидротермального синтеза</b>	
<u>Акамова Е.В.</u> , Миленькая Е.А., Мясникова В.С., Петрушенко И.К. ....	55
<b>Гомогенное и гетерогенное допирование эвтектики <math>\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3</math></b>	
<u>Амиров А.М.</u> , Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Ахмедов М.А., Атаев М.Б. ....	56
<b>Влияние двойного химического замещения ионами <math>\text{Sc}^{3+}/\text{In}^{3+}</math> на кристаллическую структуру и магнитные свойства Ni/Co-ферритов со структурой типа шпинели</b>	
<u>Астапович К.А.</u> , Зубарь Т.И., Труханов А.В. ....	57
<b>Синтез и свойства нанокристаллического гидроксиапатита, допированного редкоземельными элементами - Pr, Sm, Gd</b>	
<u>Ахмадуллина Д.Р.</u> , Чиканова Е.С., Теплякова Т.О., Нарзуллоев У.У., Штанский Д.В. ....	58
<b>Синтез и исследование нового молибдата лантана-иттрия со структурой типа <math>\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}</math></b>	
<u>Бережная Т.С.</u> , Чебышев К.А. ....	59
<b>Получение и исследование пленочных материалов для современных устройств оптики и электроники на основе <math>\text{VO}_2</math></b>	
<u>Бойцова О.В.</u> .....	60

<b>Особенности формирования слоистых сульфидно-гидроксидных материалов различного состава в гидротермальных условиях</b>	
<u>Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Карпов Д.В.</u> .....	61
<b>Синтез сульфида свинца из карбоксилатных прекурсоров методом твердотельного термолиза в присутствии тиомочевины</b>	
<u>Брянцева Ю.Д., Уфлянд И.Е. И.Е., Джардималиева Г.И.</u> .....	62
<b>Изучение комплексообразования в системе <math>Y(NO_3)_3 - \text{вр}u - Co(NO_3)_2 - MeOH</math> как метод получения перовскита <math>YCoO_3</math> для гетерогенного катализа</b>	
<u>Бузверов М.Е., Гавриков А.В., Илюхин А.Б., Бабешкин К.А.</u> .....	63
<b>Влияние условий синтеза на формирование и свойства нанокристаллов ортоферрита висмута</b>	
<u>Верещагина К.В., Вечерская В.И., Храпова Е.А., Томкович М.В., Тиханова С.М., Попков В.И., Ломанова Н.А.</u> .....	64
<b>Синтез и исследование ультраконцентрированных золь наночастиц серебра</b>	
<u>Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Лихацкий М.Н., Карпов Д.В., Томашевич Е.В.</u> .....	65
<b>Методы гидрофобизации пористых органосиликатных пленок для применений в электронике</b>	
<u>Воротынцев Д.А.</u> .....	66
<b>Мультифункциональные пигменты зеленой гаммы на основе наночастиц гидроксиапатита как компонент маскирующих средств</b>	
<u>Восканян Л.А., Колоколова Н.Д., Сюзкалова Е.А., Маркарян А.А., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Бобрышева Н.П.</u> .....	67
<b>Получение пористых материалов микроволновым методом и их применение в мембранных технологиях</b>	
<u>Грязнова Д.В., Калашникова Г.О., Пулялина А.Ю., Глазунова М.Ю., Базай А.В., Чернятьева А.П.</u> .....	68
<b>Радиационно-термический синтез титанатов алюминия и циркония в мощном пучке быстрых электронов</b>	
<u>Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Власов В.А.</u> .....	69
<b>Радиационно-термический синтез высокоэнтропийной керамики <math>(Y_{0.2}Yb_{0.2}Lu_{0.2}Eu_{0.2}Er_{0.2})_3Al_5O_{12}</math> в мощном пучке быстрых электронов</b>	
<u>Гынгазов С.А., Васильев И.П., Болтуева В.А., Власов В.А.</u> .....	70
<b>Синтез, фазообразование и термическое поведение некоторых образцов системы <math>Cs_2O - V_2O_5 - SiO_2</math></b>	
<u>Деркачева Е.С., Уголков В.Л.</u> .....	71
<b>Влияние добавки Al на формирование композиционного порошка Ti-V<sub>4</sub>C</b>	
<u>Драник М.С., Ягудин Л.Д.</u> .....	72
<b>Структурные трансформации нанокристаллов в системе <math>LaPO_4 - GdPO_4 - (H_2O)</math> в условиях методов «мягкой» химии</b>	
<u>Жидоморова К.А., Еникеева М.О.</u> .....	73
<b>Синтез и свойства пирохлоров на основе танталата/ниобата висмута</b>	
<u>Жук Н.А., Секушин Н.А., Белый В.А., Кржижановская М.Г., Королева А.В., Селютин А.А., Федорова А.В., Некипелов С.В., Макеев Б.А., Лютоев В.П., Лебедев А.М., Паршукова К.Н., Баданина К.А.</u> .....	74
<b>Синтез и твердотельный термолиз итаконата никеля и его полипиридиновых комплексов</b>	
<u>Зарубина А.О., Жинжило В.А., Уфлянд И.Е.</u> .....	75

<b>Влияние условий синтеза композитных катализаторов на основе ферритов кальция на активность в окислительном превращении метана</b>	
<u>Кирик Н.П., Шишкина Н.Н., Рабчевский Е.В., Соловьев Л.А., Аншиц А.Г.</u> .....	76
<b>Получение гидрофосфатных цементов из Са замещенного Na ренанита</b>	
<u>Кнотько А.В., Нуров Н., Гафор М.</u> .....	77
<b>Синтез и твердотельный термолиз с тиомочевинной комплексов карбоксилатов цинка с полипиридиновыми лигандами</b>	
<u>Колесникова Т.С., Уфлянд И.Е.</u> .....	78
<b>Моделирование силицирования пористых графитовых материалов</b>	
<u>Константинов М.С., Грачева А.В., Грицкевич М.Д., Чеботарев С.Н.</u> .....	79
<b>Биогенный синтез наноразмерного катализатора на основе феррита магния</b>	
<u>Крутских И.И., Пряхин Н.Д., Томина Е.В.</u> .....	80
<b>Синтез оксида олова(II) с заданной кристаллографической текстурой</b>	
<u>Кузнецова С.А.</u> .....	81
<b>Формирование нанотрубчатых частиц в системе MgO-NiO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O и их термическое разложение</b>	
<u>Кургузкина М.Е., Уголков В.Л.</u> .....	82
<b>Синтез сложных оксидных соединений кубической структуры на основе оксида алюминия полимер-солевым способом</b>	
<u>Войтович И.И., Липинская Е.В., Кучин Н.А., Вартамян М.А.</u> .....	83
<b>Безводное атомно-слоевое осаждение и характеристика алюминий-молибденовых оксидных тонких пленок с использованием триметилалюминия и диоксидхлорида молибдена</b>	
<u>Максумова А.М., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.</u> .....	84
<b>Раствор-расплавная кристаллизация редкоземельно-галлиевых ортоборатов</b>	
<u>Мальцев В.В., Волкова Е.А., Копорулина Е.В., Афанасьев А.Е., Кузьмин Н.Н., Напрасников Д.А., Митина Д.Д., Горбаченя К.Н., Кисель В.Е.</u> .....	85
<b>Направленный синтез наночастиц бемита для утилизации тетрациклинов из водных сред</b>	
<u>Маркарян А.А., Подурец А.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М., Соколов И.А.</u> .....	86
<b>Тонкие пленки и нанопорошки гексагонального феррита лютеция: синтез и термическая стабильность</b>	
<u>Маркелова М.Н., Ши С., Гу Ж., Нигаард Р.Р., Васильев А.Л., Амеличев В.А., Кауль А.Р.</u> ..	87
<b>Разработка и исследование синтеза шихты ниобата лития LiNbO<sub>3</sub>:Zn:Y используемой для выращивании монокристаллов высокого оптического качества</b>	
<u>Маслобоева С.М., Арутюнян Л.Г., Палатников М.Н.</u> .....	88
<b>Твердофазная циклизация дипептидов L-аланил-L-лейцин и L-лейцил-L-аланин</b>	
<u>Миргазиева Э.Р., Зиганшин М.А.</u> .....	89
<b>Синтез, структура и физико-химические свойства висмут и ванадий замещенных шеелитоподобных молибдатов кальция/стронция</b>	
<u>Михайловская З.А., Климова А.В., Буянова Е.С., Петрова С.А., Панкрушина Е.А.</u> .....	90
<b>Фазообразование в системе TiO<sub>2</sub> -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O) в условиях гидротермальной обработки</b>	
<u>Мурашкина Н.И., Альмяшева О.В.</u> .....	91
<b>Исследование фазообразования в реакциях иридия с ZrC и ZrB<sub>2</sub></b>	
<u>Никифоров Я.А., Лозанов В.В., Бакланова Н.И.</u> .....	92

<b>Синтез, кристаллическая структура и низкоразмерные магнитные свойства CsNiV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cl</b>	
<u>Овчаренко Е.И., Шванская Л.В.</u> .....	93
<b>Роль рН реакционной среды в образовании нанокристаллических фаз в системе Vi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O</b>	
<u>Осмнина А.А., Еловигов Д.П.</u> .....	94
<b>Процессы ориентированного присоединения при формировании наночастиц широкозонных полупроводников как инструмент управления их фотокаталитической активностью</b>	
<u>Подурец А.А., Ткаченко Д.С., Скрипкин Е.В., Мешина К.И., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.</u> .....	95
<b>Растворимость и селективность кристаллизации комплексного сульфата скандия и калия</b>	
<u>Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Липина О.А.</u> .....	96
<b>Получение наночастиц многокомпонентных оксидов совместным электрическим взрывом проволок</b>	
<u>Агафонов Г.О., Сулиз К.В., Пустовалов А.В., Первиков А.В.</u> .....	97
<b>Теоретический анализ и синтез кислород-ионного проводника La<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>12</sub></b>	
<u>Плешаков К.Д., Дворянова Е.М.</u> .....	98
<b>Работающие под видимым светом высокоэффективные фотокатализаторы на основе наночастиц Ni-SnO<sub>2</sub> различной формы</b>	
<u>Подурец А.А., Агапов И.В., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.</u> .....	100
<b>Получение и термические свойства сложного алюмината Dy<sub>2</sub>SrAl<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	
<u>Попова В.Ф., Уголков В.Л., Усачева У.О., Тимофеева А.С., Тугова Е.А.</u> .....	101
<b>Синтез и физические свойства Cu<sub>y</sub>Cr<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> (x=0.1, 0.2; y = 0, 1)</b>	
<u>Постников М.С., Шкварин А.С., Меренцова К.А., Меренцов А.И., Волегов А.С., Стариченко Д.В., Титов А.Н.</u> .....	102
<b>Исследование бинарной нуклеации изониазида и янтарной кислоты из пересыщенного пара с образованием со-кристалла</b>	
<u>Протасов А.А., Лосев Е.А.</u> .....	103
<b>Синтез наноразмерного Ni/Co-Zn феррита замещенного La, Gd, Yb</b>	
<u>Римский Г.С., Желудкевич А.Л., Дубинин Н.А., Макоед И.И., Доан Фан Тао Тиен</u> .....	104
<b>Синтез и исследование магнетизма в мультиферроиках Vi<sub>1-x</sub>Tb<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0.05, 0.1 и 0.3) с использованием высоких давлений</b>	
<u>Саламатин Д.А., Костылева И.Е., Кичанов С.Е., Цвященко А.В.</u> .....	105
<b>Фазообразование в системе ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в условиях низких температур</b>	
<u>Стефаненков А.Д.</u> .....	106
<b>Золь-гель синтез гетероструктур TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с развитой поверхностью</b>	
<u>Сушникова А.А., Валеева А.А., Ремпель А.А.</u> .....	107
<b>Термическое разложение слоистых гидроксохлоридов РЗЭ и регидратация продуктов их отжига</b>	
<u>Теплоногова М.А., Коваленко А.С., Иванов В.К.</u> .....	108
<b>Циклизация дипептида L-аланил-L-валина в твердой фазе. Причина высокой температуры реакции: размер пор или теплоемкость</b>	
<u>Ткаченко Д.В., Зиганшин М.А.</u> .....	109

<b>Синтез, исследование структуры и свойств новых высокоэнтропийных оксидов <math>A_2B_2O_7</math></b>	
<u>Трофимов Е.А., Литвинюк К.С., Ефимова М.Е., Анандкумар М., Михайлов Д.В., Мясникова А.А., Зайцева О.В.</u> .....	110
<b>Синтез и свойства алюмоиттриевых гранатов из полимерного прекурсора</b>	
<u>Ульянова Т.М., Витязь П.А., Овсенко Л.В., Крутько Н.П.</u> .....	111
<b>Влияние гафния на фазовый состав состаренных кобальт-ниобий-ренийевых сплавов на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора</b>	
<u>Федораев И.И., Керимов Э.Ю.</u> .....	112
<b>Эволюция зон Гинье-Престона при старении кобальт-ниобий-ренийевых сплавов на основе ГЦК-кобальтового твердого раствора</b>	
<u>Федораев И.И., Куракин Д.П.</u> .....	113
<b>Сольвотермальный синтез плёнок <math>VO_2</math> из спиртовых растворов</b>	
<u>Чендев В.Ю., Татаренко А.Ю., Подзорова М.В.</u> .....	114
<b>Влияние условий механохимического сплавления <math>Ni_{100-x}Sn_x</math> на каталитическую активность в процессе пиролиза <math>C_2-C_4</math>-углеводородов</b>	
<u>Шивцов Д.М., Бауман Ю.И., Шубин Ю.В., Мишаков И.В.</u> .....	115
<b>Секция 2. Структурные исследования.....</b>	<b>117</b>
<b>Структурное исследование декаванадата кобальтата (III) аммония состава <math>[(NH_4)_2Co(H_2O)_6] \cdot n[V_{10}O_{28}] \cdot 8H_2O</math> (1)</b>	
<u>Quiñones S.H., Казиев Г.З., Степнова А.Ф., Гольцова Ю.А.</u> .....	119
<b>Структурно-фазовая стабильность нестехиометричных теллуридов кобальта <math>Co_{7-\delta}Te_8</math></b>	
<u>Акрамов Д.Ф., Волегов А.С., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.</u> .....	120
<b>Исследование структуры нанокompозитного материала «пористое стекло+<math>KNO_3</math>» методами SAXS и нейтронной дифракции</b>	
<u>Алексеева О.А., Ванина П.Ю., Горшкова Ю.Е., Лукин Е.В., Набережнов А.А., Сысоева А.А.</u> .....	121
<b>Структурные свойства композитных пленок <math>In_2O_3-Ga_2O_3</math></b>	
<u>Алмаев Д.А., Алмаев А.В.</u> .....	122
<b>Термокристаллохимия магнитных материалов с управляемыми свойствами</b>	
<u>Бирюков Я.П., Зиннатуллин А.Л., Бубнова Р.С., Вагизов Ф.Г., Шаблинский А.П., Филатов С.К.</u> .....	123
<b>Динамика кристаллической структуры <math>\delta</math>-хлорпропамида в условиях гидростатического сжатия</b>	
<u>Богданов Н.Е., Захаров Б.А., Болдырева Е.В.</u> .....	124
<b>Фазовые равновесия и свойства индивидуальных фаз в системах <math>Ln_2O_3-BaO-Fe_2O_3-CoO</math> (<math>Ln = Dy, Ho</math>)</b>	
<u>Волкова Н.Е., Бастрон И.А., Колесникова С.А., Черепанов В.А.</u> .....	125
<b>Фазообразование в системе <math>NaF-BaF_2-YF_3</math></b>	
<u>Волчек А.А., Волков С.Н., Вронов В.В., Александров А.А., Федоров П.П.</u> .....	126
<b>Структурные изменения в кристаллах солей пуриновых азотистых оснований при варьировании температуры и давления</b>	
<u>Гайдамака А.А., Болдырева Е.В., Захаров Б.А., Ращенко С.В., Смирнова Е.С., Иванова А.Г.</u> .....	127
<b>Новые комплексные соединения неодима и гадолиния с 2-этил-4-оксо-4Н-пирин-3-олатными лигандами: получение и исследование кристаллической структуры</b>	

<u>Гайдамака А.А., Сухов Б.Г., Богданов Н.Е., Болдырева Е.В.</u> .....	128
<b>Эффекты поверхностной сегрегации в перовскитоподобных оксидах</b> <b><math>La_{1-x}Ca_x(Mn,Co)O_3</math></b>	
<u>Герасимов Е.Ю., Капишников А.В., Просвирин И.П., Исупова Л.А., Цыбуля С.В.</u> .....	129
<b>Гетеровалентные замещения в системе <math>La_5Mo_{3-x}Me_xO_{16}</math>, где Me – V, Nb, Ta</b>	
<u>Голубович В.С., Пасечник Л.В., Рубцова А.С., Бережная Т.С., Чебышев К.А.</u> .....	130
<b>Закономерности формирования структур жаропрочной стали перлитного класса в условиях проволочного электродугового аддитивного производства</b>	
<u>Гордиенко А.И., Власов И.В., Семенчук В.М.</u> .....	131
<b>Кристаллические структуры, термическое расширение и люминесцентные свойства новых твердых растворов на основе боратов <math>BaV_2B_2O_7</math>, активированных и со-активированных атомами <math>REE^{3+}</math></b>	
<u>Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К.</u> .....	132
<b>Синтез и особенности кристаллических структур <math>[enH_2][M(H_2PO_3)_2Cl_2]</math> (M = Mn – Ni, Cd) – новый аналог «слоистых гидроселенитов»</b>	
<u>Дмитриев Д.Н., Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Банару А.М., Дейнеко Д.В., Аксенов С.М.</u> ....	133
<b>Кристаллическая и электронная структура <math>Fe_xNi_yTiSe_2</math></b>	
<u>Дьячков Е.Г., Шкварин А.С., Титов А.А., Пряничников С.В., Титов А.Н.</u> .....	134
<b>Синтез и кристаллическая структура шпинелей на основе <math>Fe_3O_4</math> с допированием лантаном и самарием</b>	
<u>Желудкевич А.Л., Римский Г.С., Минчукова О.Ф., Дубинин Н.А., Руткаускас А.В., Макоед И.И.</u> .....	135
<b>Роль структурного состояния сплава <math>Ti_{49.0}Ni_{51.0}</math> в характере изменения поверхности после коррозионных испытаний</b>	
<u>Исхакова Э.И., Чуракова А.А.</u> .....	136
<b>Изучение новой гибридной электростатически связанной валлериитоподобной структуры на основе 2D халькозиноподобных и LDH-слоев</b>	
<u>Карпов Д.В., Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Карачаров А.А.</u> .....	137
<b>Синтез новых боратов серебра - представителей структурных семейств лардереллита и витчита</b>	
<u>Киреев В.Е., Волков С.Н., Чаркин Д.О., Аксенов С.М.</u> .....	138
<b>Высокотемпературные процессы «порядок-беспорядок» на примере фаз типа стиллуэллита <math>RBTO_5</math> (R = La, Ce, Nd, Ba, T = Si, P) и <math>Ca_2B_2O_5</math></b>	
<u>Копылова Ю.О., Кржижановская М.Г., Волков С.Н., Горелова Л.А., Юхно В.А., Бубнова Р.С.</u> .....	139
<b>Изучение однородности монокристаллов <math>(Y_{1-x}Eu_x)_2O_3</math></b>	
<u>Кудрявцев А.Л., Серебренникова П.С., Наумов Н.Г., Громилов С.А.</u> .....	140
<b>Молекулы в порах органических и полуорганических кристаллов и наноструктур: рентгенодифракционные исследования</b>	
<u>Левин А.А., Балашова Е.В., Кричевцов Б.Б.</u> .....	141
<b>Изучение локальной структуры в твёрдых растворах структурного типа <math>IrIn_3</math> методом ЯКР и её влияние на проявляемые функциональные свойства</b>	
<u>Лиханов М., Ткачев А.В., Гиппиус А.А., Шевельков А.В.</u> .....	142
<b>Смешанослойные сульфидно-гидроксидные материалы: взаимосвязь структуры, состава и свойств</b>	
<u>Лихацкий М.Н., Борисов Р.В., Карпов Д.В., Наслузов В.А.</u> .....	143

<b>Влияние h-BN на трещиностойкость композитов на основе TiB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-SiC</b> Буяков А.С., Лукьянец М.П., Шмаков В.В., Фотин И.А., Буякова С.П. ....	144
<b>Псевдодопирование как результат изовалентного замещения в системе Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub></b> Меренцов А.И., Piš I., Шкварин А.С., Постников М.С., Ярмошенко Ю.М., Шкварина Е.Г., Титов А.А., Онищенко А.О., Титов А.Н. ....	145
<b>Магнитные свойства наночастиц сплавов палладия на основе кобальта и никеля</b> Минчукова О.Ф., Желудкевич А.Л., Римский Г.С., Чен Й., Хоу Й., Ли Ю. ....	146
<b>Magnetic properties of cobalt and nickel palladium-based alloys nanocrystals</b> Minchukova O., Zhaludkevich A., Rymski G., Chen Y., Hou Y., Li Y. ....	147
<b>Синтез и рентгеноструктурное исследование ионных и полимерных соединений капролактама с кремнефтороводородной кислотой и гексафторосиликатом меди (II)</b> Панасина Т.В., Гиниятуллина Ю.Р., Черкасова Т.Г. ....	148
<b>Структурные и оптические свойства сложных оксидов Sr<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Sr<sub>0.9</sub>Eu<sub>0.1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b> Панфилова К.А., Фёдорова А.В., Селютин А.А., Шарафиева С.Е. ....	149
<b>Синтетические оуэнситы с медью и железом: область гомогенности, локальная и протяженная кристаллическая структура, термоэлектрические свойства</b> Полевик А.О., Соболев А.В., Пресняков И.А., Лысенко К.А., Кульбачинский В.А., Шевельков А.В. ....	150
<b>Термические характеристики твердых растворов NdCo<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub></b> Тугова Е.А., Карпов О.Н., Попова В.Ф. ....	151
<b>Фазообразование и структурные особенности твердых растворов La<sub>1-0.397x</sub>Gd<sub>0.067x</sub>Sr<sub>0.33x</sub>Mn<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub></b> Прочухан Д.К., Николаева А.А., Федорова А.В. ....	152
<b>Определение характеристик наночастиц серебра</b> Сазонова Я., Губанова Н.Н., Матвеев В.А. ....	153
<b>Особенности структурных превращений полтитаната калия, модифицированного ионами Mn(II) различной концентрации</b> Саунина С.И., Ягафаров Ш.Ш., Васильева А.А., Жуковский Л.И., Третьяченко Е.В., Максимова Л.А., Макаров А.А. ....	154
<b>Изучение структуры и теплового расширения m-Na<sub>6</sub>Mo<sub>11</sub>O<sub>36</sub></b> Серебренникова П.С., Григорьева В.Д., Громилов С.А. ....	155
<b>Замещение свинца на двухвалентные элементы в структуре флюоритоподобного молибдата Pr<sub>5</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>16+δ</sub></b> Сидоренко А.О., Чебышев К.А. ....	156
<b>Синтез, кристаллическая структура и термическое расширение оксоборатов семейства Ln<sub>2</sub>CaO(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Ln = La, Pr)</b> Сизов Г.С., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. ....	157
<b>Новая моноклинная модификация слоистого теллурида NbFeTe<sub>2</sub>: синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства</b> Степанова А.В., Миронов А.В., Азаревич А.Н., Богач А.В., Пресняков И.А., Соболев А.В., Панкратов Д.А., Заяханов В.А., Старчиков С.С., Шевельков А.В., Верченко В.Ю. ....	159
<b>Исследование структурной модификации оболочки полых субмикронных частиц кремнезема методом ИК-спектроскопии с деконволюцией спектра в диапазоне 400 – 650 см<sup>-1</sup></b> Фурсова Т.Н., Сухинина Н.С., Масалов В.М., Зверькова И.И., Емельченко Г.А. ....	160

<b>Переход металл-изолятор в двойных манганитах редкоземельных элементов</b> <u>Титова С.Г., Стерхов Е.В., Сидоров В.А.</u> .....	161
<b>Особенности структуры монокристаллов <math>\text{LiNbO}_3:\text{Mg},\text{V}</math> разного генезиса</b> <u>Титов Р.А., Кадетова А.В., Токко О.В., Смирнов М.В., Палатников М.Н., Сидоров Н.В., Мануковская Д.В.</u> .....	162
<b>Тонкие пленки <math>\text{Hf-Ti-O}</math>, полученные методом атомно-слоевого осаждения из тетракисдиэтиламида гафния, тетрахлорида титана и воды</b> <u>Хижняк Е.А., Шаяпов В.Р., Лебедев М.С.</u> .....	163
<b>Синтез, структура и магнитные свойства <math>\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{O}_5(\text{OH})_4</math></b> <u>Храпова Е.К., Бельская Н.А., Иванова А.А., Красилин А.А., Еремин Е.В.</u> .....	164
<b>Вклад в изучение трехкомпонентной системы <math>\text{Ce-Pd-Ga}</math></b> <u>Хэ Ю., Федораев И.И., Грибанов А.В.</u> .....	165
<b>Расчет упорядоченной и разупорядоченной моделей <math>\text{RbLa}_9\text{Ge}_6\text{O}_{26}</math> по данным высокотемпературной нейтронной дифракции</b> <u>Чуфаров А.Ю., Тютюнник А.П., Таракина Н.В., Доминик Ф., Мелкозерова М.А., Еняшин А.Н., Липина О.А., Бакланова Я.В., Киряков А.Н., Сурат Л.Л., Зубков В.Г.</u> .....	166
<b>Термическое поведение и фазовые переходы <math>\text{Cs}</math>-сульфатов: <math>\text{Cs}_2\text{SO}_4</math> и <math>\text{Cs}_2\text{Ca}_3(\text{SO}_4)_4</math></b> <u>Шаблинский А.П., Бирюков Я.П., Демина С.В., Юрьев А.А., Бубнова Р.С., Филатов С.К.</u> .....	167
<b>Новый красноизлучающий фотолуминофор <math>\text{SrBi}_2\text{V}_4\text{O}_{10}:\text{Eu}^{3+}</math>: кристаллическое строение и фотолуминесценция</b> <u>Шаблинский А.П., Поволоцкий А.В., Бубнова Р.С., Юрьев А.А., Филатов С.К.</u> .....	168
<b>Влияние температуры и давления на структуру органического сегнетоэлектрика <math>\text{R}-(\text{Z})</math>-хинуклидинола</b> <u>Шарая С.С., Захаров Б.А., Дребущак В.А., Болдырева Е.В.</u> .....	169
<b>Цеолиты с иерархической пористостью: Синтез, структура, применение</b> <u>Шеляпина М.Г., Йокуписио-Гаксиола Р.И., Петрановский В.П.</u> .....	170
<b>Новые метакрилаты аммониевых катионов - структура и невалентные взаимодействия</b> <u>Шимин Н.А., Сержина Л.Б., Григорьев М.С.</u> .....	171
<b>Синтез и кристаллическая структура <math>\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2</math> (<math>0 \leq x \leq 0.07</math>)</b> <u>Шкварина Е.Г., Постников М.С., Меренцов А.И., Шкварин А.С., Пряничников С.В., Титов А.Н.</u> .....	172
<b>Термическая стабильность <math>\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2</math></b> <u>Шкварин А.С., Постников М.С., Суслов Е.А., Сумников С.В., Титов А.Н.</u> .....	173
<b>Мезоструктурные превращения в графитовой фольге</b> <u>Шуляк В.А.</u> .....	174
<b>Анализ структуры поверхностного слоя <math>\text{TiNi}</math>, модифицированного пучками ионов ниобия</b> <u>Южакова С.И., Остапенко М.Г., Семин В.О., Дьяченко Ф.А.</u> .....	175
<b>Секция 3. Термодинамика и квантово-механические расчёты .....</b>	<b>177</b>
<b>Oxygen exchange in mixed ionic electronic conductivity layered perovskite-like oxide <math>\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}</math>: kinetics and equilibrium parameters</b> <u>Fouad M.G., Kovalev I.V., Guskov R.D., Tropin E.S., Popov M.P., Nemudry A.P.</u> .....	179

<b>Пероксогруппа на поверхности перовскита SrFeO<sub>3-d</sub> по данным DFT</b>	
<u>Афимченко Н.А., Зильберберг И.Л.</u> .....	180
<b>Определение энтальпии образования высокоэнтропийных цирконатов методами калориметрии сброса и растворения</b>	
<u>Баженова И.А., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н.</u> .....	181
<b>Применимость универсальных нейросетевых межатомных потенциалов для расчета упругих свойств высокоэнтропийных сплавов</b>	
<u>Балякин И.А., Рыльцев Р.Е., Щелкачев Н.М., Упоров С.А.</u> .....	182
<b>Анализ экспериментальной теплоёмкости <math>\gamma</math>-K<sub>2</sub>Gd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: фононная компонента</b>	
<u>Беспятов М.А., Шевелев Д.С., Гельфонд Н.В.</u> .....	183
<b>Высокотемпературные термодинамические свойства аденозина</b>	
<u>Беспятов М.А., Назарова А.А., Пищур Д.П., Кузин Т.М.</u> .....	184
<b>Концентрационный изотермический тетраэдр системы Li–Mn–Eu–O</b>	
<u>Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.</u> .....	185
<b>Особенности фазовых равновесий в системе Li–Eu–O</b>	
<u>Бузанов Г.А., Нипан Г.Д.</u> .....	186
<b>Термодинамические свойства керамики на основе системы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> при высоких температурах: эксперимент и моделирование</b>	
<u>Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Лопатин С.И., Столярова В.Л., Федорова А.В.</u> .....	187
<b>Синтез и термодинамические свойства гексаалюминатов магния-РЗЭ со структурой магнетоплюмбита REMgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (RE=La, Pr, Nd, Sm)</b>	
<u>Гавричев К.С., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Хорошилов А.В., Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Баженова И.А.</u> .....	188
<b>DFT расчет поверхностных реакций оксохлоридов молибдена и воды для процессов АСО MoO<sub>x</sub></b>	
<u>Гаджимурадов С.Г., Сулейманов С.И., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.</u> .....	189
<b>Моделирование термического разложения резиновой крошки в реакторе с неподвижным слоем</b>	
<u>Гардер А.Д., Богомоллов А.Р.</u> .....	190
<b>Рецепторные и термодинамические свойства нанокристаллических модификаций бета-циклодекстрина</b>	
<u>Гатиатулин А.К., Зиганшин М.А., Горбачук В.В.</u> .....	191
<b>Монокристаллический LiCsMo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>: рост, термодинамические свойства, параметры фононного спектра</b>	
<u>Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Мусихин А.Е., Трифонов В.А., Назарова А.А., Гельфонд Н.В.</u> .....	192
<b>Термодинамика дефектообразования в слоистых кобальтитах: комбинированный подход</b>	
<u>Гробовой И.С., Политов Б.В., Сунцов А.Ю.</u> .....	193
<b>Компьютерный дизайн галогенпроизводных ацетилацетона для атомно-слоевого травления</b>	
<u>Дамыров У.М., Сулейманов С.И., Гаджимурадов С.Г., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.</u> .....	194
<b>Прогнозирование совместимости полимеров для полимерных электролитов полуэмпирическим квантовохимическим методом</b>	
<u>Ежов Д.В., Гайдадин А.Н., Климов В.В.</u> .....	195

<b>Конструирование электронных и транспортных свойств реальных перовскитоподобных оксидов переходных металлов в приближении когерентного потенциала</b>	
<u>Зайнуллина В.М., Коротин М.А., Кожевников В.Л.</u> .....	196
<b>Исследование энтальпии сублимации L-валина</b>	
<u>Каплин А.С., Дунаев А.М., Моталов В.Б., Коробов М.А.</u> .....	198
<b>Использование машинного обучения для поиска катодных материалов литий-воздушных аккумуляторов среди одинарных и двойных 2D фаз <math>MXenes</math> с улучшенными электрохимическими характеристиками</b>	
<u>Киреева Н.В., Цивадзе А.Ю.</u> .....	199
<b>Установление взаимосвязи между составом химических соединений, отрицательным коэффициентом термического расширения и величиной ионной проводимости в твердооксидных соединениях с общей структурной формулой <math>A_2M_3O_{12}</math> и силикатах с использованием методов машинного обучения</b>	
<u>Киреева Н.В., Цивадзе А.Ю.</u> .....	200
<b>Структура полищелочных оксидных расплавов: эксперимент и модель</b>	
<u>Королева О.Н.</u> .....	201
<b>Структурные и термохимические исследования твердых растворов <math>K_2-xNa_xFe_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3</math> (<math>0 \leq x \leq 2</math>)</b>	
<u>Корытцева А.К., Князев А.В., Баженова И.А., Хван А.В.</u> .....	202
<b>Влияние диаметра и хиральности углеродных нанотрубок на формирование одно- или многослойного покрытия их поверхности фталоцианинами металлов</b>	
<u>Краснов П.О., Иванова В.Н., Клямер Д.Д., Басова Т.В.</u> .....	203
<b>Формат данных для сбора термофизических и термохимических свойств материалов</b>	
<u>Кузовчиков С.В., Хван А.В., Успенская И.А.</u> .....	204
<b>Оценка погрешностей моделирования температурных зависимостей теплоемкости и стандартных термодинамических потенциалов с использованием методов машинного обучения</b>	
<u>Кузовчиков С.В., Хван А.В., Нежурина М.И.</u> .....	205
<b>Влияние размерных эффектов на свойства металлических наночастиц: исследование методом DFT</b>	
<u>Лалетина С.С., Юданов И.В.</u> .....	206
<b>Термоэлектрические и термодинамические свойства перовскитоподобных манганитов на основе <math>Ca_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}</math></b>	
<u>Леонидов И.А., Константинова Е.И., Литвинов В.А., Коряков А.Д., Рыжков М.А.</u> .....	207
<b>Твердые растворы перовскитоподобных галогенидов свинца: энтальпии и энтропии смешения</b>	
<u>Мазурин М.О., Цветков Д.С., Середа В.В., Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Зуев А.Ю.</u> .....	208
<b>Термоионная эмиссия ионной жидкости (1-гексил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имида)</b>	
<u>Милькина Л.В., Моталов В.Б., Дунаев А.М.</u> .....	209
<b>Межатомные потенциалы модифицированного метода внедренных атомов для бинарных сплавов Fe-V и Cr-V и высокоэнтропийного сплава FeCoNiCrTiV</b>	
<u>Михайлов Д.В., Остовари Могаддам А., Ферейдоннежад Р., Моаддели М., Трофимов Е.А.</u> .....	210
<b>Низкотемпературная теплоёмкость и термодинамические функции <math>LiCsMoO_4</math></b>	
<u>Беспятов М.А., Черняйкин И.С., Назарова А.А., Кузин Т.М., Трифонов В.А.,</u>	

Гельфонд Н.В. ....	211
<b>Новый подход к теоретическому построению фазовых диаграмм твердых растворов ниобата натрия-калия</b>	
<u>Павлов С.В.</u> .....	212
<b>Комплексное спектроскопическое исследование CsIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, RbIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, KIn<sub>5</sub>S<sub>8</sub>, анализ их электронных и динамических свойств</b>	
<u>Панкрушина Е.А.</u> , Печурин М.С., Савин А.В., Рогинский Е.М., Чареев Д.А. ....	213
<b>Первопринципное моделирование упругих свойств сплавов CoCrFexMn(40-x)Ni с помощью метода виртуального кристалла</b>	
Осинцев К.А., <u>Панова В.С.</u> , Кузнецова В.А., Коновалов С.В., Панченко И.А. ....	214
<b>Теоретическое исследование взаимодействия фуллеренов C<sub>60</sub> с изогнутыми ПАУ</b>	
<u>Петрушенко И.К.</u> .....	215
<b>Разработка машиннообучаемых потенциалов mlip-2 и DeePMD для системы Nb-O</b>	
<u>Попов И.С.</u> , Еняшин А.Н., Валеева А.А. ....	216
<b>Влияние титана на свойства hpht алмазного порошка, синтезированного в с-о-h-n ростовой среде</b>	
<u>Ручкин И.А.</u> , Шахов Ф.М., Прилежаев К.С. ....	217
<b>Физико-химическое исследование процессов дегидратации β-циклодекстринов</b>	
<u>Сартакова А.В.</u> , Зеленина Л.Н., Родионова Т.В., Чусова Т.П., Манаков А.Ю., Крутских С.С. ....	218
<b>Модель первичной рекристаллизации в сильно деформированных чистых металлах</b>	
<u>Сахаров Н.В.</u> , Шишулин Е.О. ....	219
<b>Термодинамика парообразования системы Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>-ZnO по данным высокотемпературной масс-спектрометрии</b>	
<u>Смирнов А.С.</u> , Грибченкова Н.А., Сморгчов К.Г., Алиханян А.С. ....	220
<b>Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование процессов парообразования в системе CdO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	
<u>Смирнов А.С.</u> , Грибченкова Н.А., Сморгчов К.Г., Алиханян А.С. ....	221
<b>Процессы роста наноструктур оксигидроксидов алюминия на основе квантово-механических расчетов и машинного обучения</b>	
<u>Смирнов Г.С.</u> , Зиннуров Б.Д., Тарарушкин Е.В. ....	222
<b>Электронная структура, ЯМР параметры и энергетические барьеры в молибдате Na<sub>8</sub>Hf(MoO<sub>4</sub>)<sub>6</sub></b>	
<u>Суетин Д.В.</u> , Медведева Н.И. ....	223
<b>Исследование структурных и механических свойств таумасита с помощью компьютерного атомистического моделирования</b>	
<u>Тарарушкин Е.В.</u> .....	224
<b>Диаграмма состояния квазибинарной системы UN-PuN</b>	
<u>Тимчук А.В.</u> , Ненастьева А.О., Шуваева Е.Б., Альмяшев В.И. ....	225
<b>Исследование структурных, энергетических и магнитных свойств боро-углеродных кластеров методом DFT</b>	
<u>Федяева М.А.</u> , Лепешкин С.В., Оганов А.Р. ....	226
<b>Моделирование упругих и электронных свойств кристаллов R-хинуклидинола: подход квантовой кристаллографии</b>	
<u>Хайновский М.А.</u> , Богданов Н.Е., Шарая С.С. ....	227
<b>Особенности построения термодинамических баз данных для сплавов с</b>	

<b>тугоплавкими элементами</b>	
<u>Хван А.В., Чеверикин В.В., Кузовчиков С.В., Баженова И.А.</u> .....	228
<b>Экспериментальное исследование термодинамики образования галогенидов перовскитного типа CsPbX<sub>3</sub> (X – Cl, Br, I) и термодинамическое моделирование бинарных фазовых диаграмм с участием этих соединений</b>	
<u>Цветков Д.С., Мазурин М.О., Малышкин Д.А., Серeda В.В., Иванов И.Л., Заславский А.А., Зуев А.Ю.</u> .....	229
<b>Структура, нестехиометрия и тепловое расширение в слоистых двойных перовскитах YBaCo<sub>2-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub></b>	
<u>Чжоу Т., Цветков Д.С., Бай Х.</u> .....	230
<b>Термохимия точечных дефектов в продуктах переработки ОЯТ в молибдатных расплавах: моделирование ab initio</b>	
<u>Чичеватов Г.Д., Стегайлов В.В., Артоболевский С.В., Медведев М.Н.</u> .....	231
<b>Термодинамическое изучение процессов сорбции газообразного диметилформамида на металлоорганическом каркасе [Zn<sub>4</sub>(ndc)<sub>4</sub>(ur)<sub>2</sub>(dmf)]</b>	
<u>Чусова Т.П., Зеленина Л.Н., Сапченко С.А., Гельфонд Н.В.</u> .....	232
<b>Молекулярная подвижность компонентов смеси глицерин-вода в микропористом мордените по данным молекулярно-динамического моделирования</b>	
<u>Егоров А.В., Егорова М.И., Мизюлин Д.А., Шеляпина М.Г.</u> .....	233
<b>Термодинамика молекулярного наслаивания WO<sub>3</sub> с использованием WO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> или WOCl<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O на поверхности β-кристобалита</b>	
<u>Штанчаева М.Г., Гаджимурадов С.Г., Сулейманов С.И., Абдулагатов И.М., Абдулагатов А.И.</u> .....	234
<b>Природа NV центров в 6H-SiC по данным электронного парамагнитного резонанса и квантово-механическим расчётам</b>	
<u>Шуртакова Д.В., Мурзаханов Ф.Ф., Мамин Г.В., Казарова О.П., Гафуров М.Р.</u> .....	235
<b>Теплопроводность твердых растворов M<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub>, (M -щелочноземельные, R -редкоземельные элементы): кластерная модель</b>	
<u>Попов П.А., Щелоков А.В., Федоров П.П.</u> .....	236
<b>Секция 4. Свойство и применение материалов .....</b>	<b>237</b>
<b>Мультифункциональный фотокатализатор на основе наночастиц Cr-SnO<sub>2</sub> различной формы для удаления красителей из сточных вод</b>	
<u>Агапов И.В., Подурец А.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.</u> .....	239
<b>Массивы полимерных микроигл для трансдермального введения лекарственных препаратов</b>	
<u>Адамович Д.С., Парфенович С.Е., Хмельницкий И.К., Тестов О.А., Зотов К.Д., Поломарчук М.О.</u> .....	240
<b>Материалы для люминесцентной дозиметрии на основе литий-магниевых фторфосфатов</b>	
<u>Акулов Д.А., Калинин М.О., Абашев Р.М., Медведева Н.И., Сюрдо А.И., Келлерман Д.Г.</u> .....	241
<b>Изучение адсорбции катионного красителя из водных растворов на нанопластинах графита и графита с использованием трехпараметрических моделей изотермы</b>	
<u>Алиева С.Б.</u> .....	242
<b>Фотонно-кристаллические структуры анодного оксида алюминия</b>	

Гасенкова И.В., Мухуров Н.И., Андрухович И.М. ....	243
<b>Изотопные Н/D эффекты в изучении кинетики электродных процессов в системах с твердыми протонпроводящими электролитами</b>	
<u>Антонова Е.П., Гордеев Е.В., Федорова К.А., Селиверстова О.Е.</u> .....	244
<b>Сложные оксиды титана и церия – новые пигменты с фотопротекторными свойствами</b>	
<u>Арбанас С., Колесник И.В.</u> .....	245
<b>Фосфаты титана и редкоземельных элементов как катализаторы конверсии этанола</b>	
<u>Асабина Е.А., Жукова А.И., Седов В.А., Петьков В.И., Осауленко Д.А.</u> .....	246
<b>Синтез и физико-химические свойства мультиэлементных пирохлоров на основе танталата и ниобата висмута</b>	
<u>Баданина К.А., Паршукова К.Н., Жук Н.А.</u> .....	247
<b>Гигантское магнитосопротивление и магнитное состояние диалькогенидов титана, интеркалированных атомами железа</b>	
<u>Баранов Н.В., Селезнева Н.В., Широкалова Е.М.</u> .....	248
<b>Влияние помола на свойства порошков стабилизированного диоксида циркония для формирования биосовместимой керамики</b>	
<u>Бастриков Р.М., Тюшняков М.И., Поливода Д.О., Машковцев М.А.</u> .....	249
<b>Механохимический синтез многокомпонентных сплавов для пиролиза углеводородов с получением углеродных наноматериалов</b>	
<u>Бауман Ю.И., Шивцов Д.М., Афонникова С.Д., Попов А.А., Шубин Ю.В., Мишаков И.В.</u> .....	250
<b>Магнитные частицы для сепарации немагнитных дисперсных примесей из водной среды</b>	
<u>Бахтеева Ю.А., Медведева И.В., Филинкова М.С., Бызов И.В., Подвальная Н.В.</u> .....	251
<b>Оптические свойства и диэлектрическая проницаемость фторидоборатов с <math>\{Ba_{12}(VO_3)_6\}^{6+}</math> каркасом</b>	
<u>Беккер Т.Б., Давыдов А.В., Рядун А.А., Хамоян А.Г.</u> .....	252
<b>Влияние температуры отжига на характеристики пористого нанокомпозита С-Fe-Co на основе ИК-пиролизованного хитозана</b>	
<u>Биндюг Д.В.</u> .....	253
<b>Материалы на основе <math>TiO_2</math>, модифицированного Nb(V) и <math>RuO_x</math>, для селективного детектирования аммиака</b>	
<u>Богданова А.П., Кривецкий В.В.</u> .....	254
<b>Синтез, структура и люминесцентные свойства фторотрифторацетатов РЗЭ</b>	
<u>Болтков Е.Д., Василевич А.Е., Гончаренко В.Е., Лермонтова Э.Х., Белоусов Ю.А., Глазунова Т.Ю.</u> .....	255
<b>Кремнезем, модифицированный 2-аминофенилдисульфидными группами для сорбционного выделения и определения палладия в виде поверхностного смешаннолигандного комплекса</b>	
<u>Бородина Е.В., Лосев В.Н.</u> .....	256
<b>Разработка магнитоактивных материалов на основе сегментных полиуретанов и наночастиц оксидов железа для мягкой робототехники</b>	
<u>Бугров А.Н., Кудряш М.Н., Иванькова Е.М., Попова Е.Н.</u> .....	257
<b>Многофункциональные сенсоры на основе композита графен – полимер PEDOT:PSS</b>	
<u>Бузмакова А.А., Иванов А.И., Антонова И.В.</u> .....	258

<b>Одностадийный синтез композита WS<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для обнаружения газов в условиях комнатной температуры</b>	
<u>Буй К.Д., Налимова С.С.</u> .....	259
<b>Анализ физико-химических свойств кремнегеля, полученного по золь-гель технологии, в процессе термической обработки до 1200 °С</b>	
<u>Бурдина А.С., Генералова К.Н., Ряпосов И.В.</u> .....	260
<b>Свойства кварцевого стекла, полученного методом электровакуумного плавления синтетического диоксида кремния</b>	
<u>Бурдина А.С., Генералова К.Н., Ряпосов И.В.</u> .....	261
<b>Влияние химической структуры удлинителя цепи на термические и механические свойства сегментных полиуретанмочевин</b>	
<u>Васильев Б.В., Светличный В.М., Бугров А.Н.</u> .....	262
<b>Материалы на основе взаимопроникающих сеток полиакриламида и бактериальной целлюлозы для тканевой инженерии</b>	
<u>Виноградова В.О., Смыслов Р.Ю., Иванькова Е.М., Ваганов Г.В., Хрипунов А.К., Бугров А.Н.</u> .....	263
<b>Особенности электронной структуры вблизи края собственного поглощения протонпроводящих оксидов на основе станнатов бария</b>	
<u>Власов М.И., Старостина И.А., Медведев Д.А., Вайнштейн И.А.</u> .....	264
<b>Контраст оптических свойств кристаллической и аморфной фаз VTe<sub>2</sub>: исследование из первых принципов</b>	
<u>Гавриков А.А., Кузнецов В.Г., Колобов А.В.</u> .....	265
<b>Типы координации адипинат-ионов в структурах комплексов f-элементов</b>	
<u>Гнедов А.А., Кондрашкин С.В., Пушкин Д.В.</u> .....	266
<b>Особенности формирования микроструктур сварных швов низкоуглеродистой стали в условиях изменения уровня тепловложения при лазерной сварке</b>	
<u>Гордиенко А.И., Власов И.В., Маликов А.Г.</u> .....	267
<b>Использование пиролизной жидкости резинотехнических отходов</b>	
<u>Горина В.З., Богомоллов А.Р., Кирилов О.А.</u> .....	268
<b>Сенсорная чувствительность материалов на основе диоксида титана по отношению к сероводороду</b>	
<u>Гребенкина А.А., Кутуков П.С., Хисметов А.М., Кривецкий В.В.</u> .....	269
<b>Формирование структуры и свойств сплавов при спекании механосинтезированных композитов на основе никеля, упрочненных карбидами тугоплавких металлов</b>	
<u>Ковалёва С.А., Жорник В.И., Витязь П.А., Григорьева Т.Ф., Свистунов З.А., Восмерилов С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З.</u> .....	270
<b>Металломатричные механкомпозиты в системах Ni - карбиды Ti и Hf</b>	
<u>Григорьева Т.Ф., Ковалева С.А., Дудина Д.В., Видюк Т.М., Ухина А.В., Девяткина Е.Т., Восмерилов С.В., Ляхов Н.З.</u> .....	271
<b>Электрохимическое литирование электродов на основе германата никеля</b>	
<u>Грушина А.А., Ложкина Д.А., Жарова Е.Д., Храпова Е.К., Красилин А.А.</u> .....	272
<b>Оптимизация синтеза и ее влияние на характеристики пьезокерамики BiScO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub></b>	
<u>Гук Е.Г., Смирнова Е.П., Климов В.Н., Панкратьев П.Н., Зайцева Н.В., Сотников А.В., Мухин В.В.</u> .....	273
<b>Фотокаталитические свойства слоистых перовскитоподобных оксидов La<sub>x</sub>Sr<sub>2-x</sub>Ti<sub>1-</sub></b>	

<b><math>x/2M_x/2O_4</math> (M - Cu, Fe) со структурой типа <math>K_2NiF_4</math></b>	
<u>Гырдасова О.И., Чупахина Т.И., Деева Ю.А., Упорова А.М., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю.</u> .....	274
<b>Исследования механокомпозитов клиноптилолит-полиэтиленгликоль</b>	
<u>Дабижа О.Н., Шилова О.А.</u> .....	275

<b>Свойства композитных структур сегнетоэлектрик-диэлектрик, сформированных методом химического осаждения из растворов</b>	
<u>Делимова Л.А., Анкудинов А.В., Гущина Е.В., Юферев В.С., Якушев В.А., Серегин Д.С., Сигов А.С., Воротилов К.А.</u> .....	277
<b>Физико-химические свойства модифицированных углеродных сорбентов медицинского назначения</b>	
<u>Деягина М.С., Седанова А.В., Пьянова Л.Г., Лавренов А.В.</u> .....	278
<b>Термическое расширение и фазовые превращения сульфатов <math>Rb_2(SO_4)</math> и <math>Rb_2Ca_2(SO_4)_3</math></b>	
<u>Демина С.В., Шаблинский А.П., Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.</u> .....	279
<b>Исследование газочувствительных свойств тонких плёнок <math>Cd_xPb_{1-x}S</math>, полученных гидрохимическим осаждением с использованием различной концентрации <math>CdCl_2</math></b>	
<u>Демина Д.А., Селянина А.Д., Маскаева Л.Н., Марков В.Ф.</u> .....	280
<b>Образование активного слоя накопления заряда в шпинели <math>NiCo_2O_4</math></b>	
<u>Дмитриев А.В., Владимирова Е.В.</u> .....	281
<b>Анодно-оксидные покрытия на пористых порошковых материалах из губчатого титана</b>	
<u>Дмитриев И.Н., Яковлева Н.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Шульга А.М.</u> .....	282
<b>Сравнение сорбционных и фотокаталитических свойств <math>CoFe_2O_4</math> и <math>CoFe_2O_4@C</math></b>	
<u>Дорошенко А.В., Томина Е.В.</u> .....	283
<b>Высокоглиноземистые ВКВС и керамобетоны на их основе</b>	
<u>Дякин П.В., Пивинский Ю.Е., Вихман С.В.</u> .....	284
<b>Наночастицы и их эффективность в технологии ВКВС боксита композиционного состава</b>	
<u>Дякин П.В., Пивинский Ю.Е., Вихман С.В.</u> .....	285
<b>Мемристорные эффекты в твердотельном электролите <math>Ge_2Sb_2Te_5</math></b>	
<u>Жовнерик Н.В., Троян Е.Ф., Смирнов А.Г., Степанов А.А.</u> .....	286
<b>Синтез сложных Ni- и Co-алюминиевых соединений на основе термоактивированного гиббсита: физико-химические свойства и применения в водородной энергетике</b>	
<u>Жужгов А.В., Исупова Л.А.</u> .....	287
<b>Гибридные люминесцирующие материалы на основе полиметилметакрилата и наночастиц <math>MeO_2(Ln_2O_3)</math> (<math>Me=Zr, Ti; Ln= Eu, Tb</math>)</b>	
<u>Завьялова А.Ю., Смыслов Р.Ю., Бугров А.Н.</u> .....	288
<b>Диффузия воды в мезоструктурированных материалах SBA-15 и MCM-41: роль размера пор и структурных особенностей</b>	
<u>Морозов Е.В., Кирик С.Д., Новикова С.А., Зайцева Ю.Н.</u> .....	289
<b>Кинетические особенности формирования наномодифицированных гидратационно-синтезных систем твердения</b>	
<u>Артамонова О.В., Закатов А.Б.</u> .....	290
<b>Примесное поглощение ионами переходных элементов в многокомпонентных теллуридных стеклах</b>	
<u>Замятин О.А., Носов З.К., Краснов М.В.</u> .....	291
<b>Влияние соотношений модифицированных крахмала и хитозана на свойства полимерных пленок на их основе</b>	
<u>Зарубин Д.М., Качалова Е.А., Масленникова М.С., Смирнова Л.А., Абарбанель Н.В., Петухов А.Н.</u> .....	292

<b>Получение и исследование сенсорных свойств гибридных материалов на основе углеродных нанотрубок и фталоцианинов</b> <u>Иванова В.Н., Басова Т.В.</u> .....	293
<b>Композитные материалы и структуры на основе графена для сенсоров</b> <u>Иванов А.И., Антонова И.В., Бузмакова А.А., Соотс Р.А., Небогатикова Н.А.</u> .....	294
<b>Разработка и оптимизация защитного покрытия на основе <math>TiO_2 - Al_2O_3</math> для консервации серебряных изделий культуры с использованием технологии атомно-слоевого осаждения</b> <u>Исубгаджиев Ш.М., Амашаев Р.Р., Фараджев Ш.П., Абдулагатов И.М.</u> .....	295
<b>Каталитические свойства осадков никель-молибден</b> <u>Калашникова А.С., Чернышев А.А., Даринцева А.Б.</u> .....	296
<b>Влияние состава электролита на электрохимические свойства никелевых покрытий</b> <u>Калашникова А.С., Рыжикова Д.Д., Цыгвинцев Д.А., Чернышев А.А., Даринцева А.Б.</u> ...	297
<b>Аналоги редких минералов Кольского полуострова как перспективный материал для модификации полимерных мембран</b> <u>Калашникова Г.О., Пулялина А.Ю., Грязнова Д.В., Паникоровский Т.Л., Бузмарев Г.Д., Базай А.В., Селиванова Е.А.</u> .....	298
<b>Халькогениды на основе железа с ван-дер-ваальсовыми связями: новые двумерные магнитные материалы</b> <u>Каниболоцкий А.В., Чередниченко К.А., Богач А.В., Соболева Я.С., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В., Верченко В.Ю.</u> .....	299
<b>Иммобилизация наночастиц Au и Ag на поверхности синтетических валлериитов, как путь получения новых композитных наноматериалов</b> <u>Карачаров А.А., Борисов Р.В., Лихацкий М.Н., Карпов Д.В., Воробьев С.А., Томашевич Е.В.</u> .....	300
<b>Влияние электронно-лучевой обработки на структуру и свойства микродуговых композитных покрытий с частицами <math>ZrO_2</math> и <math>TiO_2</math></b> <u>Кашин А.Д., Седельникова М.Б., Уваркин П.В., Угодчикова А.В.</u> .....	301
<b>Технологическое обеспечение качества сетчатых конструкций, полученных селективным лазерным плавлением металлических порошков</b> <u>Килина П.Н.</u> .....	303
<b>Сверхпроводимость теллурида железа <math>Fe_{1-x}Te</math>, допированного дисульфидами титана и ниобия</b> <u>Кислов Е., Есина А.П., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.</u> .....	305
<b>Современный синтез и физико-химическое исследование фосфатов магния для создания материалов для биомедицинских применений</b> <u>Климашина Е.С.</u> .....	306
<b>Применение биосовместимого сплава-припоя на основе Ti-Zr для соединения керамики ZTA с титаном с целью создания металлокерамических эндопротезов повышенной надежности</b> <u>Клюшин И.И., Федотов И.В., Терехова С.М., Иванников А.А., Севрюков О.Н.</u> .....	307
<b>Нитридизация биметаллических систем на основе подгрупп Ti и V и оценка термо-ЭДС синтезированных керамических образцов</b> <u>Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рогова А.Н., Коломиец Т.Ю., Чернявский А.С., Солнцев К.А.</u> .....	308
<b>Изучение кинетических свойств перовскита <math>Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}</math></b> <u>Ковалев И.В., Гуськов Р.Д., Попов М.П., Гонгола М.И., Чижик С.А., Немудрый А.П.</u> .....	309

<b>Атомно-слоевое осаждение нанопокровтий ZnO-TiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> на поверхности нитинола и исследование их антикоррозионных и биомедицинских свойств</b>	
<u>Козлова Л.А., Назаров Д.В., Рогачева Е.В., Овчаренко Е.А., Юдинцева Н.М.</u> .....	312
<b>Сравнение коррозионного поведения меди М1 после различных термомеханических обработок</b>	
<u>Кузнецов П.В., Козлова Т.В., Рубцов К.В., Мейснер С.Н., Бурлаченко А.Г., Мишин И.П.</u> .....	313
<b>Функциональные анодно-оксидные покрытия на пеноалюминии</b>	
<u>Кокатев А.Н., Малеревич М.И., Яковлева Н.М.</u> .....	314
<b>Высокоэнтропийные оксиды в каталитической реакции гидрирования углекислого газа</b>	
<u>Кокина К.А., Конопацкий А.С., Барилюк Д.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.</u> .....	315
<b>Физико-механические свойства тяжёлых вольфрамовых сплавов, изготовленных методом свободного спекания порошков разных марок</b>	
<u>Комков М.А., Сметанина К.Е., Ланцев Е.А., Малехонова Н.В.</u> .....	316
<b>Синтез мезопористого металлосиликата с иерархической структурой и его адсорбционные приложения</b>	
<u>Кузнецова Т.Ф., Копыш Е.А., Мельникова Н.П., Тхань Зыонг Нгуен, Суан Минь Ву, Иванец А.И.</u> .....	317
<b>Структура борогерманосиликатных стекол и характеристики полученных из них пористых материалов</b>	
<u>Коробатова Н.М., Королева О.Н.</u> .....	318
<b>Изучение биорезорбируемости композитов из гидроксипатита, волластонита, хитозана и карбоксиметилцеллюлозы в модельных растворах</b>	
<u>Короткова А.В., Чиканова Е.С., Штанский Д.В.</u> .....	319
<b>Физико-химические и электротранспортные свойства SrFe<sub>0.75-x</sub>Ga<sub>x</sub>Mo<sub>0.25</sub>O<sub>3-δ</sub></b>	
<u>Коряков А.Д., Леонидов И.А.</u> .....	320
<b>Оксидные ап-конверсионные люминофоры для получения белого света</b>	
<u>Крутько В.А., Комова М.Г.</u> .....	322
<b>Боратомолибдаты La<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>Er<sub>y</sub>VMoO<sub>6</sub>. Синтез и свойства</b>	
<u>Крутько В.А., Комова М.Г.</u> .....	323
<b>Сплавы на основе кобальта и их применение в электрокаталитической реакции получения аммиака</b>	
<u>Кузнецова И.И., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Нестеренко С.Н., Кустов Л.М.</u> .....	324
<b>Люминесцентные и магнитные алмазные композиты</b>	
<u>Кузнецов С.В., Седов В.С., Мартьянов А.К., Тяжелов И.А., Пройдакова В.Ю., Ермакова Ю.А., Александров А.А., Воронов В.В., Федоров П.П.</u> .....	325
<b>Протонированные формы K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> и их фотокаталитическая активность</b>	
<u>Кулагина А.В., Храмова А.Д., Силуков О.И.</u> .....	326
<b>Исследование протонопроводящих мембран на основе дигидрофосфата цезия и фторполимеров Ф-42, Ф-2М</b>	
<u>Кунгурцев Ю.Е., Багрянцева И.Н., Пономарёва В.Г.</u> .....	327
<b>Нанокпозиционные электролиты на основе CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и наноалмаза</b>	
<u>Пономарева В.Г., Кунгурцев Ю.Е., Багрянцева И.Н.</u> .....	328
<b>Фотокатализаторы процессов получения водорода на основе нанослоёв слоистых перовскитоподобных титанатов</b>	
<u>Курносенко С.А., Силуков О.И., Родионов И.А., Зверева И.А.</u> .....	329

<b>Реакционная способность "твёрдое тело - газ" и сенсорные свойства широкозонных полупроводниковых оксидов в условиях фотоактивации</b>	
<u>Кутуков П.С., Клуный В.А., Чижев А.С., Румянцева М.Н.</u> .....	330
<b>Электропроводность стекол системы <math>\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2</math></b>	
<u>Лаврова М.К., Конон М.Ю.</u> .....	331
<b>Перенос катионов <math>\text{Mg}^{2+}</math> и диффузионно-индуцированная спин-решеточная релаксация ЯМР <math>^{51}\text{V}</math> в ортованадате <math>\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8</math></b>	
<u>Леонидова О.Н., Михалев К.Н., Тютюнник А.П., Прокопьев Д.А., Бабанова О.А., Константинова Е.И., Леонидов И.А.</u> .....	332
<b>Металл-органические координационные полимеры на основе карбоксилатных колец <math>\{\text{Zn}_{12}\}</math>: синтез, строение, свойства</b>	
<u>Лысова А.А., Коваленко К.А., Самсоненко Д.Г., Дыбцев Д.Н., Федин В.П.</u> .....	333
<b>Реологические свойства порошков для изготовления функциональных материалов</b>	
<u>Мальцева В.Е., Волегов А.С., Андреев С.В.</u> .....	334
<b>Упрочнение биорезорбируемых сплавов на основе <math>\text{Zn}</math> с помощью ротационнойковки</b>	
<u>Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р., Андреев В.А., Добаткин С.В.</u> .....	335
<b>Повышение прочности латуни Л68 после холодной ротационнойковки</b>	
<u>Мартыненко Н.С., Рыбальченко О.В., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р., Страумал П.Б., Андреев В.А., Добаткин С.В.</u> .....	336
<b>Би-интеркалатное соединение <math>\text{Fe}_x\text{Ni}_y\text{TiSe}_2</math>: структурные особенности и магнитные свойства</b>	
<u>Меренцова К.А., Шкварин С.А., Дьячков Е.Г.</u> .....	337
<b>Фазовые превращения в тонких пленках оксида железа</b>	
<u>Меренцова К.А., Дубинин С.С., Корх Ю.В., Кузнецова Т.В., Незнахин Д.С., Носов А.П.</u> .....	338
<b>Исследование электрических свойств сложных оксидов <math>\text{LaCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3</math> и проверка их применимости в качестве проводящей фазы в толстопленочных резисторах</b>	
<u>Минеев А.М., Смаль Е.А., Улыбин Д.А., Шешковас А.Ж., Лебедева М.В.</u> .....	339
<b>Органо-неорганические гибриды на основе <math>\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}</math>: синтез и фотокаталитические свойства в УФ и видимом диапазоне</b>	
<u>Минич Я.А., Курносенко С.А., Силукоков О.И., Зверева И.А.</u> .....	340
<b>Адсорбенты на основе системы <math>\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zr}[\text{Yb}, \text{Sm}]\text{O}_2</math></b>	
<u>Михаленко И.И., Вахрушев Н.Е., Ильичева А.А., Подзорова Л.И.</u> .....	342
<b>Влияние толщины перовскитного слоя на электрические свойства фаз Ауривиллиуса <math>\text{V}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}</math></b>	
<u>Молоков А.Ю., Королёва Е.Ю., Ломанова Н.А.</u> .....	343
<b>Синтез наночастиц феррита цинка методом растворного горения и их фотокаталитические и магнитные особенности поведения</b>	
<u>Мурашкин А.А., Мартинсон К.Д.</u> .....	344
<b>Влияние модификации интерфейса на пространственную организацию и диэлектрические свойства нанокомпозита <math>\text{NaNO}_2</math>+нанопористое стекло</b>	
<u>Набережнов А.А., Королева Е.Ю., Молоков А.Ю., Сысоева А.А., Горшкова Ю.Е.</u> .....	346
<b>Электропроводящие свойства углеродных наполнителей в композитах на основе полистирола</b>	
<u>Николаева М.Н., Дунаевский М.С., Бугров А.Н.</u> .....	348
<b>Отработка режимов склеивания единичных топливных элементов</b>	

<u>Никонорова В.А., Ерпалов М.В., Кучугуров А.В.</u> .....	349
<b>Исследование кислородного транспорта через микротрубчатые мембраны на основе <math>\text{SrFe}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{3-\delta}</math> - <math>\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}</math> и их каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования этана</b>	
<u>Новиков А.Д., Брагина О.А., Шубникова Е.В., Арапова М.В., Черендина О.В., Немудрый А.П.</u> .....	350
<b>Расщепление слоистых двойных гидроксидов в водных средах и фотокаталитическая активность их расщепленных форм</b>	
<u>Новиков С.С., Силукоков О.И.</u> .....	351
<b>Фазообразование и оптические свойства системы <math>\text{TeO}_2\text{-ZnO-WO}_3</math></b>	
<u>Носов З.К., Замятин О.А.</u> .....	352
<b>Влияние ионно-пучковых воздействий на структуру и остаточные напряжения в сплаве <math>\text{TiNiCuZr}</math></b>	
<u>Остапенко М.Г., Южакова С.И., Семин В.О., Дьяченко Ф.А.</u> .....	353
<b>Синтез в реакциях горения и свойства бактерицидных наноконпозиций оксид алюминия – серебро</b>	
<u>Остроушко А.А., Пермьякова А.Е., Жуланова Т.Ю., Ермошин А.А., Меленцова А.А., Кузнецов Д.К.</u> .....	354
<b>Микроструктурирование электродов ИПМК-актюаторов методом лазерной абляции</b>	
<u>Паламарчук М.О., Тестов Д.О., Хмельницкий И.К., Бобровская А.Д., Айвазян В.М.</u> .....	355
<b>Наноконпозиты для анодов литий-ионных аккумуляторов из кремния и полианилина, допированного фитиновой кислотой</b>	
<u>Астрова Е.В., Сапурина И.Ю., Парфеньева А.В., Ли Г.В., Нащекин А.В., Ложкина Д.А., Румянцев А.М.</u> .....	356
<b>Влияние температуры гидротермального синтеза на фотокаталитическую активность соединений <math>\text{V}_2\text{W}_x\text{Mo}_{(1-x)}\text{O}_6</math> (<math>x = 0.75; 0.5</math>)</b>	
<u>Пархачева А.А., Сулейманов Е.В., Белоусов А.С.</u> .....	357
<b>Скандий-циркониевый концентрат из красного шлама для высокотемпературных твердотельных применений</b>	
<u>Пасечник Л.А., Переверзев Д.И., Шамсутов И.В., Антонова Е.П., Медянкина И.С., Сунцов А.Ю.</u> .....	358
<b>Строение и свойства титанатов висмута со структурой типа пироклора, допированных <math>\text{Na, Mg, Zn, Y}</math></b>	
<u>Пискайкина М.М., Пийр И.В.</u> .....	359
<b>Изучение коррозионных свойств магниевого сплава с полимерными покрытиями для медицинского применения</b>	
<u>Плегунова С.В., Абакумов М.А., Комиссаров А.А.</u> .....	360
<b>Новые интерметаллиды <math>\text{MoSb}_{2-x}\text{E}_x</math> (<math>\text{E} = \text{Ga, Ge, Sn}</math>) структурного типа <math>\text{OsGe}_2</math></b>	
<u>Пленкин Д.С., Азаревич А.Н., Богач А.В., Верченко В.Ю., Шевельков А.В.</u> .....	361
<b>Создание термokatалитических газовых сенсоров на основе нанесенных наночастиц <math>\text{Pd-Ni}</math>, полученных с помощью коллоидного синтеза</b>	
<u>Плешаков Г.А., Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С.</u> .....	362
<b>Функциональные материалы с добавкой вторичного полимерного сырья: структура и свойства</b>	
<u>Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Масленникова Д.А.</u> .....	363
<b>Термоэлектрические свойства нитрида биметаллической системы <math>\text{Ti-V}</math></b>	
<u>Половинкин А.А., Огарков А.И., Шокодько А.В.</u> .....	364

<b>Особенности наноструктурированных твердых растворов <math>M_x-Pt_{1-x}</math> (<math>M=Fe, Co, Ni</math>), полученных восстановлением в растворах прекурсоров</b>	
<u>Попова А.Н., Захаров Н.С., Захаров Ю.А., Паршкова Е.С., Тихонова И.Н., Пугачев В.М., Крашенинин В.И.</u> .....	365
<b>Физико-химические свойства биокерамики на основе фосфатов магния</b>	
<u>Преображенский И.И., Климашина Е.С., Мурашко А.М., Путляев В.И.</u> .....	366
<b>Зависимость характеристик анодов из магнетермического порошка тантала от плотности прессования</b>	
<u>Прохорова Т.Ю., Орлов В.М.</u> .....	367
<b>Строение и ионная проводимость литий-хром арсенат-фосфатов</b>	
<u>Петьков В.И., Пятерикиев Е.А., Телегин С.В.</u> .....	368
<b>Бифункциональные материалы для удаления тяжёлых металлов и красителей из сточных вод на основе слоистых двойных гидроксидов</b>	
<u>Рашитова К.И., Герасимов С.А., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.</u> .....	369
<b>Наносферы <math>ZnFe_2O_4</math>, модифицированные углеродом: синтез, характеристика, электрохимические свойства</b>	
<u>Рашитова К.И., Волков Ф.С., Елисеева С.Н., Осмоловская О.М.</u> .....	370
<b>Влияние термобарической обработки на магнитные свойства <math>MnZnSb</math></b>	
<u>Римский Г.С., Желудкевич А.Л.</u> .....	371
<b>Материалы на основе церий(висмут)содержащих феррогранатов</b>	
<u>Романова Е.С., Никифорова Г.Е., Смирнова М.Н., Кецко В.А.</u> .....	372
<b>Влияние структурно-фазового состояния сплава <math>Fe-Mn-5Si</math> после ИПД на восприимчивость к коррозии</b>	
<u>Рыбальченко О.В., Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р., Долженко П.Д., Щетинин И.В., Рааб А.Г., Добаткин С.В.</u> .....	373
<b>Ультрамелкозернистые биорезорбируемые сплавы на основе <math>Zn</math> для медицинского применения</b>	
<u>Рыбальченко О.В., Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Темралиева Д.Р., Горбенко А.Д., Добаткин С.В.</u> .....	374
<b>Увеличение стабильности сенсорных характеристик диоксида олова за счет гетеровалентного легирования</b>	
<u>Сагитова А.С., Константинова Е.А., Кривецкий В.В.</u> .....	375
<b>Пролонгированное высвобождение модельного белка альбумина из композитных скаффолдов состава поликапролактон/аморфный фосфат кальция</b>	
<u>Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И.</u> .....	376
<b>Исследование термических свойств фторированных трис-<math>\beta</math>-дикетонатов скандия</b>	
<u>Сартакова А.В., Сысоев С.В., Макаренко А.М., Куратьева Н.В., Пищур Д.П., Жерикова К.В.</u> .....	377
<b>Железосодержащие соединения на основе дихалькогенидов титана: синтез, структура и магнитные гистерезисные свойства</b>	
<u>Селезнева Н.В., Константинова Е.Н., Носова Н.М., Волегов А.С., Баранов Н.В.</u> .....	378
<b>Слоистые двойные гидроксиды от <math>Mg/Al</math> до <math>MgNiCo/AlInScTm</math>: где пролегает граница высокоэнтропийности?</b>	
<u>Селиверстов Е.С., Япрынцев М.Н., Тарасенко Е.А., Лебедева О.Е.</u> .....	379
<b>Температурная зависимость удельного электрического сопротивления композита поливинилиденфторид / нанотрубки Tuball</b>	

<u>Селькин В.П., Стерехов О.С., Карсакова М.В.</u> .....	380
<b>Выращивание и магнитные свойства монокристаллов <math>\text{NdGa}_3(\text{VO}_3)_4</math></b>	
<u>Ситников К.А., Еремин Е.В., Гудим И.А.</u> .....	381
<b>Исследование влияния природы электролитного растворителя на проводимость полимерных металлокомплексов с саленовыми лигандами</b>	
<u>Смирнова Е.А.</u> .....	383
<b>Влияние соотношения Nb:Ta на физические свойства керамик ортониобатов-танталатов гадолиния, легированных тербием и эрбием</b>	
<u>Смирнов М.В., Щербина О.Б., Палатников М.Н., Маслобоева С.М., Пикулев В.Б.</u> .....	384
<b>Электропроводность тисонитовых твердых растворов <math>\text{LaF}_3\text{-PbF}_2</math> и <math>\text{PrF}_3\text{-PbF}_2</math>, полученных механохимическим синтезом</b>	
<u>Сорокин Н.И., Ивановская Н.А., Бучинская И.И.</u> .....	385
<b>Взаимосвязь между электрофизическими и кристаллохимическими характеристиками в изоструктурных кристаллах <math>\text{TbF}_3</math>, <math>\text{DyF}_3</math> и <math>\text{HoF}_3</math></b>	
<u>Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.</u> .....	386
<b>Текстура и свойства лент-подложек из сплавов <math>\text{Cu-Ni-W}</math> и <math>\text{Cu-Ni-Ta}</math></b>	
<u>Суаридзе Т.Р., Хлебникова Ю.В., Гуляева Р.И., Абдуллина Д.Н.</u> .....	388
<b>Термическое расширение оксоборогерманата <math>\text{Sm}_{14}(\text{GeO}_4)_2(\text{VO}_3)_6\text{O}_8</math></b>	
<u>Сукачев Н.В., Шаблинский А.П., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С.</u> .....	389
<b>Новый подход к получению наночастиц гидроксипатита с модифицированной поверхностью и их применение как стабилизатора эмульсий пикеринга типа "масло в воде"</b>	
<u>Сюккалова Е.А., Колоколова Н.Д., Восканян Л.А., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Бобрышева Н.П., Осмоловская О.М.</u> .....	390
<b>Внедрение технологии огнеупорных теплоизоляционных изделий с использованием алюмосиликатных микросфер</b>	
<u>Таджиев К.Ф., Арифов П.А., Шакарова Д.Ш., Гуро В.П.</u> .....	391
<b>Структура и свойства титановольфрамowych твёрдых сплавов полученных методом высокоэнергетического твердофазного спекания субмикронных и нанопорошков <math>\text{WC}</math> и <math>\text{TiC}</math></b>	
<u>Терентьев А.В., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Ланцев Е.А., Мурашов А.А., Сметанина К.Е., Нохрин А.В.</u> .....	392
<b>Сформированные электронным облучением двумерные структуры для генерации второй оптической гармоники в стекле</b>	
<u>Терпицкий А.Н., Решетов И.В., Каасик В.П.</u> .....	393
<b>Структура и свойства дихалькогенидов циркония, интеркалированных железом</b>	
<u>Титов А.А., Михайлов М.А., Дьячков Е.Г.</u> .....	394
<b>Синтез, кристаллическая структура и свойства <math>\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Se}_2</math></b>	
<u>Титов А.А., Меренцов А.И., Титов А.Н.</u> .....	395
<b>Электрические и магнитные свойства слоистого сегнетоэлектрика <math>\text{CuCr}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Se}_2</math></b>	
<u>Титов А.Н., Постников М.С., Меренцов А.И., Шкварин А.С.</u> .....	396
<b>Новый простой в получении магнитно-удаляемый фотокатализатор на основе наночастиц типа «ядро-оболочка» состава <math>\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}</math></b>	
<u>Ткаченко Д.С., Желтова В.В., Мешина К.И., Воронцов-Вельяминов П.Н., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.</u> .....	397

<b>Плазмонапыленное металломатричное композитное покрытие</b> <u>Трифонов Г.И.</u> .....	398
<b>Изучение стабильности структуры металломатричных композитов “высокоэнтропийный сплав / частицы карбидов”</b> Бодров Е.Г., <u>Трофимов Е.А.</u> , Зайцева О.В., Живулин Д.Е., Судариков М.В., Литвинюк К.С., Михайлов Д.В., Самодурова М.Н. ....	399
<b>Влияние индивидуальных легирующих добавок на плотность и магнитные свойства изотропных Fe-Cr-Co сплавов со средним и высоким содержанием кобальта</b> <u>Устюхин А.С.</u> , Шустов В.С., Зеленский В.А., Шибаква Н.С. ....	400
<b>Электрокаталитическое разложение метиленового-синего Но-допированными электродами</b> <u>Фадеев В.В.</u> , Корина Е.А., Большаков О.И. ....	401
<b>Влияние гранулометрического состава на пористость графитовых матриц для силицирования</b> <u>Филиппова М.С.</u> , Грицкевич М.Д., Грачева А.В., Чеботарев С.Н. ....	402
<b>Оптические характеристики пленок оксида цинка, синтезированных на основе комбинированных золь-гель систем</b> <u>Филиппов И.А.</u> , Карманов А.А., Якушова Н.Д., Пронин И.А. ....	403
<b>Структурное и магнитное упорядочение в интерметаллидах Fe<sub>6</sub>(Ge,Ga)<sub>5</sub></b> <u>Халания Р.А.</u> , Верченко В.Ю., Зонов Е.М., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В. .....	404
<b>Осаждение из газовой фазы, структура и ферромагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната Lu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b> <u>Хафизов А.А.</u> , Маркелова М.Н., Гу Ж., Волков Д.А., Габриелян Д.А., Сафин А.Р., Амеличев В.А., Васильев А.Л., Кауль А.Р. ....	405
<b>Состав и свойства пленок, получаемых методом плазмохимического осаждения из смеси гексаметилдисилана и аммиака</b> Ермакова Е.Н., <u>Хижняк Е.А.</u> , Шаяпов В.Р., Косинова М.Л. ....	406
<b>Исследование антирадикальной активности арабиногалактан-стабилизированных наночастиц</b> <u>Хитева Т.В.</u> , Зверева М.В. ....	407
<b>La<sub>3</sub>PrNi<sub>3</sub>O<sub>10-δ</sub> как катодный материал среднетемпературных твердооксидных топливных элементов: химическая совместимость, электротранспортные и электрохимические свойства</b> <u>Цветкова Н.С.</u> , Иванов И.Л., Малышкин Д.А. ....	408
<b>Фотоэлектрические характеристики диодов с барьером Шоттки на основе Pt/(100) β- Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <u>Цымбалов А.В.</u> , Алмаев А.В., Яковлев Н.Н. ....	409
<b>Особенности формирования наноструктурированных порошков PrFeO<sub>3</sub> в присутствии g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и их фотоэлектрокаталитические свойства</b> <u>Чебаненко М.И.</u> , Дмитриев Д.С. ....	410
<b>Определение влияния добавки ионного проводника со структурой флюорита Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> на функциональные свойства мембранного материала состава SrFe<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub></b> <u>Черендина О.В.</u> , Шубникова Е.В., Брагина О.А., Арапова М.В., Хохлова М.О., Немудрый А.П. ....	411

<b>Новые слоистые халькогениды со структурой <math>Mg_2Al_2Se_5</math></b>	
<u>Черноухов И.В., Богач А.В., Чередниченко К.А., Шевельков А.В., Верченко В.Ю.</u> .....	412
<b>Коррозионно-механическая стойкость сплава TiNi с эффектом памяти формы в биологических средах: 0,9% NaCl, раствор Рингера, раствор Хэнкса</b>	
<u>Чуракова А.А.</u> .....	413
<b>Изучение влияния предварительного термоциклирования на микроструктуру и свойства при последующем старении в широком интервале температур в сплаве TiNi</b>	
<u>Чуракова А.А.</u> .....	414
<b>Дисперсно-упрочненные сплавы трехкомпонентных систем кобальта и никеля с ниобием, танталом, молибденом и вольфрамом</b>	
<u>Шаипов Р.Х., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М.</u> .....	415
<b>Высокотемпературное окисление дисперсно-упрочненных сплавов трехкомпонентных систем кобальта и никеля с ниобием, танталом, молибденом и вольфрамом</b>	
<u>Шаипов Р.Х., Керимов Э.Ю., Слюсаренко Е.М.</u> .....	416
<b>Дефектная структура и функциональные свойства <math>Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Co_{0.8}Fe_{0.2})_{1-x}M_xO_{3-\delta}</math> (M=Al, Ga, In)</b>	
<u>Шаламова А.М., Толстов К.С., Коряков А.Д., Сунцов А.Ю.</u> .....	417
<b>Моноионные магниты на основе легированных диспрозием ванадатов кальция со структурой апатита</b>	
<u>Шарифуллин Т.З., Казин П.Е., Васильев А.В.</u> .....	418
<b>Состав и свойства пленок, осаждаемых из паров гексаметилдисилана в индуктивно-связанной плазме ВЧ-разряда</b>	
<u>Шаяпов В.Р., Чагин М.Н., Дудкина С.П., Суляева В.С., Ермакова Е.Н., Косинова М.Л.</u> ...	419
<b>Высокотемпературное окисление композиционных порошков Zr/V<sub>4</sub>C</b>	
<u>Ягудин Л.Д., Драник М.С.</u> .....	420
<b>Диод с барьером Шоттки <math>\beta</math>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с полуизолирующим слоем, нанесенным методом IBS</b>	
<u>Яковлев Н.Н., Алмаев А.В.</u> .....	421
<b>Атомно-слоевое осаждение пленок никеля для применений в электронике</b>	
<u>Якушев В.А., Вишневецкий А.С., Морченко А.Т., Воротилов К.А.</u> .....	422
<b>Оптические свойства модифицированных алюминием наноструктурированных пленок оксида цинка</b>	
<u>Якушова Н.Д., Филиппов И.А., Карманов А.А., Пронин И.А.</u> .....	423
<b>Светочувствительный материал на основе сегментированного полиуретана с антраценсодержащим фотодимеризуемым удлинителем цепи</b>	
<u>Ященко Д.В., Бугров А.Н.</u> .....	424
<b>Секция 5. Методы синтеза и исследования твердых веществ и материалов.....</b>	<b>425</b>
<b>Механохимический синтез Ti<sub>2</sub>Ni в порошковом состоянии и его сорбционные свойства</b>	
<u>Абдульменова Е.В., Буякова С.П.</u> .....	427
<b>Функциональные оксидные материалы на основе силикатов и фосфатов кальция</b>	
<u>Аввакумов Т.В., Кириллова С.А., Альмяшев В.И.</u> .....	428
<b>Синтез станнатов цинка, допированного медью</b>	

<u>Апарнев А.И., Логинов А.В.</u> .....	429
<b>Исследование зонной структуры и оптических свойств молибдата уранила методами спектроскопии и ab initio расчётов</b>	
<u>Артоболевский С.В., Чичеватов Г.Д., Медведев М.Н.</u> .....	430
<b>Плазмохимический синтез IGZO в качестве тонкопленочных сенсоров NOx</b>	
<u>Телегин С.В., Сафронова С.С., Мочалов Л.А., Асабина Е.А.</u> .....	431
<b>Влияние основных параметров процесса плазмохимического синтеза на свойства нанопорошков системы вольфрам-углерод</b>	
<u>Асташов А.Г., Самохин А.В., Синайский М.А., Фисунов Д.В., Калашников Ю.П., Литвинова И.С.</u> .....	432
<b>Раствор-расплавная кристаллизация, термическая стабильность и люминесцентные свойства кристаллов редкоземельно-алюминиевых диметаборатов <math>RAI_{2.07}(B_4O_{10})O_{0.6}</math> (R=La-Nd)</b>	
<u>Афанасьев А.Е., Копорулина Е.В., Мальцев В.В., Волкова Е.А.</u> .....	433
<b>Вариации распределения микропримесей в пирротине <math>Fe_{1-x}S</math> от параметров синтеза</b>	
<u>Бахадур А.М., Климов А.О., Абрамова В.Д., Кох К.А.</u> .....	434
<b>Выявление барьеров для возрастания протонной проводимости скандата лантана при высоком уровне акцепторного допирования</b>	
<u>Беляков С.А., Лесничёва А.С., Петрова С.А., Строева А.Ю., Кузьмин А.В.</u> .....	435
<b>Влияние условий полиольного синтеза на морфологию наночастиц серебра, стабилизированных оксиэтилированной карбоновой кислотой</b>	
<u>Борисенко Т.А., Титков А.И., Воробьев А.М., Логутенко О.А.</u> .....	436
<b>Использование электроискрового спекания для получения керамики на основе цирконата гадолиния, синтезированного методом соосаждения гидроксидов с применением механоактивации</b>	
<u>Виноградов В.Ю., Дудина Д.В., Есиков М.А., Щербина О.Б., Ефремов В.В., Калинин А.М.</u> .....	437
<b>Получение защитных покрытий на основе частиц малослойного графена методом химической сшивки</b>	
<u>Возняковский А.А., Возняковский А.П., Посылкина О.И., Подложнюк Н.Д., Калашникова Е.И., Кидалов С.В., Овчинников Е.В.</u> .....	438
<b>Применения малослойного графена синтезированного в условиях СВС процесса</b>	
<u>Возняковский А.А., Возняковский А.П., Подложнюк Н.Д., Калашникова Е.И., Кидалов С.В., Овчинников Е.В.</u> .....	438
<b>Азотирование порошка железа в режиме СВС</b>	
<u>Волченко Е.И., Барина Т.В., Алымов М.И.</u> .....	440
<b>Высокоскоростная съёмка сварочного зазора, заполненного различными газовыми средами (форвакуум, аргон)</b>	
<u>Волченко Е.И., Малахов А.Ю., Ниёзбеков Н.Н., Денисов И.В., Шахрай Д.В., Сосиков В.А.</u> .....	441
<b>Получение и исследование коллоидных растворов слоистых 2D материалов со структурой валлериита</b>	
<u>Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Карпов Д.В., Томашевич Е.В., Борисов Р.В., Карачаров А.А., Лихацкий М.Н.</u> .....	442
<b>Метод химического осаждения из растворов: материалы и применения в микроэлектронике</b>	
<u>Воротилов К.А., Сигов А.С.</u> .....	443

<b>Применение сверхбыстрой сканирующей калориметрии для изучения полиморфизма <math>\beta</math>-циклодекстрина и фармацевтически активных компонентов</b>	
<u>Габдулхаев М.Н., Гатиатулин А.К.</u> .....	444
<b>Получение слоев твёрдых растворов <math>GaP_xAs_{1-x}</math> и <math>InP_{1-y}As_y</math> за счет твердофазных реакций замещения в пластинах GaAs и InP</b>	
<u>Гагис Г.С., Васильев В.И., Бер Б.Я., Казанцев Д.Ю., Токарев М.В., Кучинский В.И.</u> .....	445
<b>Оксидные пленки, полученные двухступенчатым анодированием Nb</b>	
<u>Горбачева А.А., Яковлева Н.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Шульга А.М., Чупахина Е.А.</u> .....	446
<b>Неизотермическая кинетика термоллиза <math>[Co(X)_3][Fe(C_2O_4)_3]</math>, <math>X=2NH_3</math>, en (этилендиамин)</b>	
<u>Гостева А.Н.</u> .....	447
<b>ЯМР и диффузия катионов в сложных молибдатах натрия</b>	
<u>Денисова Т.А., Бузлуков А.Л., Федоров Д.С., Медведева Н.И., Максимова Л.Г., Спиридонова Т.С., Суетин Д.В., Тютюнник А.П., Корона Д.В., Бакланова Я.В., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С., Хайкина Е.С.</u> .....	448
<b>Окрашенные анодные покрытия на алюминии</b>	
<u>Денисюк С.В., Андрухович И.М., Лугин В.Г.</u> .....	449
<b>Особенности формирования фазы кальцита при биоцементации микротрещин в бетоне</b>	
<u>Дергунова Е.С., Гончарова М.А.</u> .....	450
<b>Особенности золь-гель синтеза нанодисперсного диоксида титана, допированного атомами кобальта</b>	
<u>Джакашов И.П., Федорова А.В., Селютин А.А., Щерба Т.О.</u> .....	451
<b>Получение композиционного материала с матрицей оксида циркония методом химического осаждения из газовой фазы</b>	
<u>Дорохов А.А., Кузнецов Д.В.</u> .....	452
<b>Метод измерения кинетики высокотемпературной пропитки путем скоростных измерений объема впитывающихся капель: смачивание, растекание и пропитка пористого железа расплавом серебра</b>	
<u>Жевненко С.Н., Петров И.С.</u> .....	453
<b>Капиллярный метод синтеза наноразмерных MAX-фаз на основе <math>Cr_2GaC</math></b>	
<u>Жевненко С.Н., Горшенков М.В.</u> .....	454
<b>Использование хемилюминесценции в исследованиях антирадикальной активности наноматериалов</b>	
<u>Зверева М.В.</u> .....	455
<b>Анализ структурных характеристик кристаллических материалов, зависящих от направления, на настольном дифрактометре Колибри с двухосной хи-фи приставкой</b>	
<u>Иванова Т.И., Курсков А.В., Дмитриев Д.А., Степанов И.В., Черный П.П.</u> .....	456
<b>Разработка новых сорбентов из биомассы для концентрирования редкоземельных металлов: инновационный подход к выбору активаторов и модификаторов</b>	
<u>Амерханова Ш.К., Исабекова С.У., Бельгибаева Д.С.</u> .....	457
<b>Формирование изотропных кристаллических фаз в оксидной системе <math>ZrO_2(CaO)</math> при спекании в постоянном магнитном поле</b>	
<u>Клишин А.П., Гынгазов С.А.</u> .....	458
<b>Фотоэмиссионная и оптическая спектроскопия монокристаллов топологических</b>	

**изоляторов  $Sb_2Te_2Se$  и  $Bi_{1.1}Sb_{0.9}Te_2S$**

Коваленко Ю.Е., Якушев М.В., Гребенников В.И., Голяшов В.А., Орлита М., Кох К.А., Терещенко О.Е., Кузнецова Т.В. ....459

**Применение атомно-силовой микроскопии для исследования тетрагонально-моноклинного превращения в керамике на основе диоксида циркония**

Козлова Т.В., Севостьянова И.Н., Шляхова Г.В., Бужкова С.П., Кузнецов П.В. ....460

<b>Получение и исследование монокристалла селенида железа Fe<sub>3</sub>Se<sub>4</sub></b> <u>Комарова В.А., Мозговых С.Н., Казанцев В.А., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.</u> .....	461
<b>Исследование системы Li<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>Se<sub>2</sub> и Na<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>Ti<sub>1-y</sub>Se<sub>2</sub> методом кулонометрического титрования</b> <u>Кузнецова А.Ю., Суслов Е.А., Титов А.Н., Меренцов А.И.</u> .....	462
<b>Качественный структурный анализ растворителей на основе перфторметилдекалина методом зондовой ИК-Фурье-спектроскопии</b> <u>Кузнецова Д.Ю., Вагин В.А., Муратов А.В.</u> .....	463
<b>Получение керамики Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> методом электроискрового спекания на основе механоактивированного гидроксидного прекурсора</b> <u>Кузьменков О.А., Дудина Д.В., Есиков М.А., Щербина О.Б., Ефремов В.В., Калинин А.М.</u> .....	464
<b>Получение магнитомягких композитов на основе капсулированных аморфных порошков FeNbVPCr</b> <u>Ларин А.О., Говор Г.А.</u> .....	465
<b>Влияние метода синтеза на морфологию частиц оксисульфата лантана</b> <u>Ларионова К.А., Двинская Е.Д., Разумкова И.А.</u> .....	466
<b>Взаимодействие полифенилсилсесквиоксана с гидроксидами титана, циркония и гафния в условиях механохимической активации</b> <u>Либанов В.В., Капустина А.А., Шапкин Н.П.</u> .....	467
<b>Синтез и физико-химические свойства ксерогелей, нанопорошков и керамических электролитных материалов в системе CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> <u>Калинина М.В., Локтюшкин Н.Р., Мякин С.В., Кручинина И.Ю.</u> .....	468
<b>Расширение диапазона концентрации акцепторной примеси в кремнии при его объёмном легировании методом термомиграции жидких зон многокомпонентного состава</b> <u>Малибашев А.В., Аулов М.С., Минцев А.А., Дрожжин А.Е.</u> .....	469
<b>Распространение ударных волн и волн напряжений в гетерогенном твердом теле (лабораторные и натурные эксперименты)</b> <u>Махмудов Х.Ф., Афанасьев П.И., Щербаков И.П., Чмель А.Е., Кучкаров М.Х., Бозаров Н., Кулик В.Б.</u> .....	470
<b>Допороговое ударное разрушение гетерогенного твердого тела</b> <u>Махмудов Х.Ф., Щербаков И.П., Чмель А.Е., Кучкаров М.Х., Бозаров Н.С., Кулик В.Б.</u> .....	471
<b>Регулирование поверхностных характеристик наночастиц типа «ядро-оболочка» состава Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO как инструмент управления их функциональными свойствами</b> <u>Мешина К.И., Ткаченко Д.С., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Вознесенский М.А., Осмоловская О.М.</u> .....	472
<b>Лазерная запись люминесцирующих и двулучепреломляющих структур в кварцoidных стеклах, легированных самарием</b> <u>Михайлов Ю.В., Липатьев А.С., Зиятдинова М.З., Стопкин С.И., Федотов С.С., Липатьева Т.О., Глебов И.С., Сигаев В.Н.</u> .....	473
<b>Регулирование биосовместимости титановых и магниевых сплавов путем нанесения оксидных покрытий методом атомно-слоевого осаждения</b> <u>Назаров Д.В., Козлова Л.А., Рытова М.А., Вартиайнен В.В., Рогачева Е.В., Овчаренко Е.А., Юдинцева Н.М.</u> .....	475
<b>Результат ударно-волнового воздействия в медной фольге</b> <u>Недобитков Ю.А.</u> .....	476

<b>Применение подхода «живого роста» для синтеза наночастиц ферритов в полиольных средах</b>	
<u>Низамов Т.Р., Щетинин И.В., Савченко А.Г.</u> .....	477
<b>Модификация поверхности титана полипептидами для улучшения биосовместимости и остеоинтеграции</b>	
<u>Никифоров А.А., Степанова М.А., Назаров Д.В., Максимов М.Ю., Власова Е.Н., Коржикова Влах Е.Г.</u> .....	478
<b>Влияние гидрирования на кристаллическую структуру и физические свойства соединений <math>\text{Cr}_x\text{NbSe}_2</math></b>	
<u>Носова Н.М., Селезнева Н.В., Терентьев П.Б., Баранов Н.В.</u> .....	479
<b>Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов <math>\text{Zr-U}</math>, <math>\text{Zr-Nb}</math></b>	
<u>Огарков А.И., Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Шокодько А.В., Шорников Д.П., Тарасов Б.А., Шевцов С.В., Львов Л.О., Шокодько Е.А., Рогова А.Н., Половинкин А.А., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А.</u> .....	480
<b>SERS-подложки для обнаружения высокоэнергетических соединений</b>	
<u>Данилова Д.А., Рогачев А.А., Игнатович Ж.В., Петкевич А.В.</u> .....	481
<b>Развитие и отработка методических подходов рамановской спектроскопии при анализе сульфидных кристаллов с малым значением запрещенной зоны</b>	
<u>Печурин М.С., Панкрушина Е.А., Чареев Д.А.</u> .....	482
<b>Влияние угла построения изделия на механические характеристики изделий, полученных по технологии Селективного Лазерного Спекания аддитивного производства</b>	
<u>Писарев Д.А., Ваграмян Т.А.</u> .....	483
<b>Получение и спекание композиционных порошков <math>\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3</math> со структурой «оболочка – ядро»</b>	
<u>Поздова Т.С., Пермин Д.А., Болдин М.С., Назмутдинов М.Д., Ланцев Е.А., Исупова Е.А., Мурашов А.А.</u> .....	484
<b>Изучение микроструктуры композитных материалов с титановой матрицей, модифицированных мультиграфеном, изготовленных методом горячего изостатического прессования</b>	
<u>Прилипко Е.А., Аникин В.Н., Ерёмин С.А., Добрица И.И., Чучков А.А.</u> .....	485
<b>Нанесение оксидных нанопокровов методом атомно-слоевого осаждения для регулирования биокоррозии и биосовместимости магниевых сплавов</b>	
<u>Рытова М.А., Назаров Д.В., Козлова Л.А., Вартиайнен В.В., Рогачева Е.В., Овчаренко Е.А., Юдинцева Н.М.</u> .....	486
<b>Разработка комплекса измерительных и метрологических методик дифракционных исследований функциональных материалов на серийных лабораторных дифрактометрах</b>	
<u>Серебренникова П.С., Громилов С.А.</u> .....	487
<b>Метод химического осаждения из растворов: факторы, влияющие на равномерность и дефектность тонких пленок</b>	
<u>Серегин Д.С., Вишневский А.С., Воротилов К.А.</u> .....	488
<b>Новый метод синтеза суперионных нанофторидов <math>\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}</math> (<math>\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}</math>) со структурой тисонита</b>	
<u>Каримов Д.Н., Кошелев А.В., Сорокин Н.И.</u> .....	489

<b>Электропроводность нанокристаллического электролита (La,Nd)<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>F<sub>2.95</sub>, синтезированного из водных растворов нитратов</b> <u>Сорокин Н.И., Бучинская И.И.</u> .....	490
<b>Использование метода высокотемпературной магнетохимии при исследовании транспортных свойств нестехиометрических оксидов</b> <u>Сунцов А.Ю., Политов Б.В., Шишкин Д.А.</u> .....	491
<b>Исследование слоистых холькогенидов металлов с двойными интеркалантами в системах Na<sub>x</sub>Me<sub>y</sub>TiSe<sub>2</sub> и Na<sub>x</sub>CuCrSe<sub>2</sub> электрохимическими методами</b> <u>Суслов Е.А., Кузнецова А.Ю., Постников М.С., Титов А.Н.</u> .....	492
<b>Новый высокоэнергетический полиморф бета-циклодекстрина</b> <u>Талашманова С.М., Гатиатулин А.К.</u> .....	493
<b>Синтез композитов анатаз/брукит/углерод низкотемпературным термолизом гликолята титана. Структурные и фотоэлектрохимические свойства</b> <u>Ульянова Е.С., Шалаева Е.В., Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Зыков Ф.М., Кошкина А.А.</u> .....	494
<b>Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и керамики в системе Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SrO - Ni(Co)O в качестве катодных материалов для среднетемпературных топливных элементов</b> <u>Калинина М.В., Фарафонов Н.В., Мякин С.В., Кручинина И.Ю.</u> .....	495
<b>Синтез феррита кальция: влияние вида прекурсора и условий получения</b> <u>Рыжаков А.М., Филатова Н.В., Косенко Н.Ф.</u> .....	496
<b>Влияние LiF на молибдатные растворители для LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub></b> <u>Хан Э.В., Рябов В.В., Самойлова М.А.</u> .....	497
<b>Плотность тока обмена и коэффициент переноса рения в расплаве KF-KBF<sub>4</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KReO<sub>4</sub></b> <u>Чернышев А.А., Аписаров А.П., Зайков Ю.П.</u> .....	498
<b>Каталитические свойства медно-кобальтовых осадков для щелочного электролиза</b> <u>Чернышев А.А., Илькина А.А., Даринцева А.Б.</u> .....	499
<b>Влияние условий синтеза и термообработок на структуру и физические свойства соединений Fe<sub>0.25</sub>TiCh<sub>2</sub></b> <u>Шерокалова Е.М., Мозговых С.Н., Селезнева Н.В., Баранов Н.В.</u> .....	500
<b>Исследование носителей и нанесенных катализаторов на основе оксида алюминия методом радиального распределения электронной плотности</b> <u>Шефер К.И.</u> .....	501
<b>Модификация поверхности кислород-проницаемых мембран для увеличения транспортных характеристик</b> <u>Шубникова Е.В., Черендина О.В., Хохлова М.О., Брагина О.А., Немудрый А.П.</u> .....	502
<b>Реакционная способность и сенсорные свойства нанокompозитов SnO<sub>2</sub>/MnO<sub>x</sub> при детектировании бензола</b> <u>Эшмаков Р.С., Шерстобитов А.В., Константинова Е.А., Филатова Д.Г., Румянцева М.Н.</u> .....	503
<b>Поверхностная модификация частиц полисурьмяной кислоты оксидом вольфрама</b> <u>Ярошенко Ф.А., Димитренко А.В., Лупицкая Ю.А., Ульянов М.Н.</u> .....	504

## АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

Chen Y. ....	147	Антонова Е.П. ....	244, 358
Fouad M.G. ....	179	Антонова И.В. ....	258, 294
Guskov R.D. ....	179	Аншиц А.Г. ....	76
Hou Y. ....	147	Апарнев А.И. ....	429
Kovalev I.V. ....	179	Аписаров А.П. ....	498
Li Y. ....	147	Арапова М.В. ....	350, 411
Minchukova O. ....	147	Арбанас С. ....	245
Nemudry A.P. ....	179	Арифов П.А. ....	391
Piš I. ....	145	Артамонова О.В. ....	290
Popov M.P. ....	179	Артоболевский С.В. ....	231, 430
Quiñones S.H. ....	119	Арутюнян Л.Г. ....	88
Rymski G. ....	147	Асабина Е.А. ....	246, 431
Tropin E.S. ....	179	Астапович К.А. ....	57
Zhaludkevich A. ....	147	Асташов А.Г. ....	432
Абакумов М.А. ....	360	Астрова Е.В. ....	356
Абарбанель Н.В. ....	292	Атаев М.Б. ....	56
Абашев Р.М. ....	241	Аулов М.С. ....	469
Абдулагатов А.И. ....	84, 189, 194, 234	Афанасьев А.Е. ....	85, 433
Абдулагатов И.М. ....	84, 189, 194, 234, 295	Афанасьев П.И. ....	470
Абдуллина Д.Н. ....	388	Афимченко Н.А. ....	180
Абдульменова Е.В. ....	427	Афонникова С.Д. ....	250
Абиев Р.Ш. ....	45	Ахмадуллина Д.Р. ....	58
Абрамова В.Д. ....	434	Ахмедов М.А. ....	56
Аввакумов Т.В. ....	428	Бабанова О.А. ....	332
Авдин В.В. ....	53	Бабешкин К.А. ....	63
Аверкиев Д.Д. ....	54	Багрянцева И.Н. ....	327, 328
Агапов И.В. ....	100, 239	Баданина К.А. ....	74, 247
Агафонов Г.О. ....	97	Баженова И.А. ....	181, 188, 202, 228
Адамович Д.С. ....	240	Базай А.В. ....	68, 298
Азаревич А.Н. ....	27, 159, 361	Бай Х. ....	230
Айвазян В.М. ....	355	Бакланова Н.И. ....	92
Акамова Е.В. ....	55	Бакланова Я.В. ....	166, 448
Акрамов Д.Ф. ....	120	Бакшеев Е.О. ....	20
Аксенов С.М. ....	133, 138	Балашова Е.В. ....	141
Аксенова Т.В. ....	22	Балякин И.А. ....	182
Акулов Д.А. ....	241	Банару А.М. ....	133
Александров А.А. ....	126, 325	Баранов Н.В. ....	120, 248, 305, 378, 461, 479, 500
Алексеева О.А. ....	121	Барилюк Д.В. ....	315
Алешин Д.К. ....	20	Барина Т.В. ....	440
Алиева С.Б. ....	242	Басова Т.В. ....	203, 293
Аликин Е.К. ....	20	Бастриков Р.М. ....	249
Алиханян А.С. ....	220, 221	Бастрон И.А. ....	22, 125
Алмаев А.В. ....	122, 409, 421	Бауман Ю.И. ....	115, 250
Алмаев Д.А. ....	122	Бахадур А.М. ....	434
Альмов М.И. ....	440	Бахтеева Ю.А. ....	251
Альмяшев В.И. ....	225, 428	Башева Т.В. ....	41
Альмяшева О.В. ....	91	Беккер Т.Б. ....	252
Амашаев Р.Р. ....	295	Белоусов А.С. ....	357
Амеличев В.А. ....	14, 87, 405	Белоусов Ю.А. ....	255
Амерханова Ш.К. ....	457	Белый В.А. ....	74
Амиров А.М. ....	56	Бельгибаева Д.С. ....	457
Анандкумар М. ....	110	Бельская Н.А. ....	164
Андреев В.А. ....	335, 336	Беляков С.А. ....	435
Андреев С.В. ....	334	Бер Б.Я. ....	445
Андрухович И.М. ....	243, 449	Бережная Т.С. ....	59, 130
Аникин В.Н. ....	485	Беспятов М.А. ....	183, 184, 192, 211
Анкудинов А.В. ....	277	Биндюг Д.В. ....	253
Антипов Е.В. ....	11	Бирюков Я.П. ....	123, 167, 279

Благовещенский Ю.В. ....	392	Винник Д.А. ....	28
Бобровская А.Д. ....	355	Виноградов В.Ю. ....	437
Бобрышева Н.П.67, 86, 95, 100, 239, 369, 390, 397, 472		Виноградова В.О. ....	263
Богач А.В. .... 27, 159, 299, 361, 412		Витязь П.А. ....	111, 270
Богданов Н.Е. .... 124, 128, 227		Вихман С.В. ....	284, 285
Богданова А.П. ....	254	Вишневский А.С. ....	422, 488
Богомолов А.Р. ....	190, 268	Владиминова Е.В. ....	281
Бодров Е.Г. ....	399	Власов В.А. ....	69, 70
Бозаров Н. ....	470	Власов И.В. ....	131, 267
Бозоров Н.С. ....	471	Власов М.И. ....	264
Бойцова О.В. ....	60	Власова Е.Н. ....	478
Болдин М.С. ....	484	Власова М.А. ....	22
Болдырева Е.В. .... 124, 127, 128, 169		Вознесенский М.А.67, 86, 95, 100, 239, 390, 397, 472	
Болтков Е.Д. ....	255	Возняковский А.А. ....	438, 439
Болтуева В.А. ....	69, 70	Возняковский А.П. ....	438, 439
Большаков О.И. ....	401	Волегов А.С. ....	102, 120, 334, 378
Борисенко Т.А. ....	436	Волков Д.А. ....	405
Борисов Р.В. .... 61, 137, 143, 300, 442		Волков С.Н. ....	126, 138, 139
Бородина Е.В. ....	256	Волков Ф.С. ....	370
Брагина О.А. .... 350, 411, 502		Волкова Е.А. ....	85, 433
Браже Н.А. ....	12	Волкова Н.Е. ....	22, 125
Брянцева Ю.Д. ....	62	Волчек А.А. ....	126
Бубнова Р.С.46, 123, 132, 139, 157, 167, 168, 279, 389		Волченко Е.И. ....	440, 441
Бугров А.Н. .... 257, 262, 263, 288, 348, 424		Воробьев А.М. ....	436
Бузанов Г.А. ....	185, 186	Воробьев С.А. ....	65, 442
Бузлуков А.Л. ....	448	Воробьев С.А. ....	300
Бузмакова А.А. ....	258, 294	Ворожцов В.А. ....	187
Бузмареv Г.Д. ....	298	Воронов В.В. ....	325
Бузоверов М.Е. ....	63	Воронцов-Вельяминов П.Н. ....	397
Буй К.Д. ....	259	Воропаева Д.Ю. ....	24
Булава А.С. ....	41	Воротилоv К.А. ....	277, 422, 443, 488
Булдакова Л.Ю. ....	274	Воротынцев Д.А. ....	66
Бурдина А.С. ....	260, 261	Восканян Л.А. ....	67, 390
Бурлаченко А.Г. ....	313	Восмериков С.В. ....	270, 271
Бучинская И.И. ....	385, 490	Вронов В.В. ....	126
Буяков А.С. ....	144	Габдулхаев М.Н. ....	30, 444
Буякова С.П. .... 144, 427, 460		Габриелян Д.А. ....	405
Буянова Е.С. ....	90	Гавриков А.А. ....	265
Бызов И.В. ....	251	Гавриков А.В. ....	63
Ваганов Г.В. ....	263	Гаврилова Л.Я. ....	22
Вагизов Ф.Г. ....	123	Гавричев К.С. ....	47, 188
Вагин В.А. ....	463	Гагарин П.Г. ....	181, 188
Ваграмян Т.А. ....	483	Гагис Г.С. ....	445
Вайнштейн И.А. ....	264	Гаджимурадов С.Г. ....	189, 194, 234
Валеева А.А. .... 107, 216		Гайдадин А.Н. ....	195
Ванина П.Ю. ....	121	Гайдамака А.А. ....	127, 128
Вартиайнен В.В. .... 475, 486		Гардер А.Д. ....	190
Василевич А.Е. ....	255	Гасенкова И.В. ....	243
Васильев А.В. .... 33, 418		Гатиатулин А.К. ....	30, 191, 444, 493
Васильев А.Л. .... 14, 87, 405		Гафор М. ....	77
Васильев Б.В. ....	262	Гафуров М.М. ....	56
Васильев В.И. ....	445	Гафуров М.Р. ....	235
Васильев И.П. .... 69, 70		Гельфонд Н.В. ....	183, 192, 211, 232
Васильева А.А. ....	154	Генералова К.Н. ....	260, 261
Васин А.А. ....	41	Герасимов Е.Ю. ....	129
Вахрушев Н.Е. ....	342	Герасимов С.А. ....	369
Верещагина К.В. ....	64	Гиниятуллина Ю.Р. ....	148
Верченко В.Ю. .... 27, 159, 299, 361, 404, 412		Гишпиус А.А. ....	142
Веселова И.А. ....	12	Глазунова М.Ю. ....	68
Вечерская В.И. ....	64	Глазунова Т.Ю. ....	255
Видюк Т.М. ....	271	Глебов И.С. ....	473
		Гнеденков А.С. ....	29

Гнеденков С.В.	29	Деягина М.С.	278
Гнедов А.А.	266	Демин К.Ю.	39, 506
Говор Г.А.	465	Дёмина Д.А.	280
Головачев И.Б.	22	Демина С.В.	132, 167, 279
Голубева А.А.	37	Денисов И.В.	441
Голубович В.С.	130	Денисова Т.А.	448
Голубчиков Д.О.	376	Денисова Э.И.	20
Гольцова Ю.А.	119	Денисюк С.В.	449
Голяшов В.А.	459	Дергунова Е.С.	450
Гонгола М.И.	309	Деркачева Е.С.	71
Гончаренко В.Е.	255	Джакашов И.П.	451
Гончарова М.А.	450	Джардималиева Г.И.	62
Горбачева А.А.	446	Димитренко А.В.	504
Горбаченя К.Н.	85	Дмитриев А.В.	281
Горбачук В.В.	30, 191	Дмитриев Д.А.	456
Горбенко А.Д.	374	Дмитриев Д.Н.	133
Гордеев Е.В.	244	Дмитриев Д.С.	410
Гордиенко А.И.	131, 267	Дмитриев И.Н.	282
Горелова Л.А.	139	Доан Фан Тао Тиен	104
Горина В.З.	268	Добаткин С.В.	335, 336, 373, 374
Горшенков М.В.	454	Добрица И.И.	485
Горшкова Ю.Е.	121, 346	Долженко П.Д.	373
Гостева А.Н.	447	Доминик Ф.	166
Грабой И.Э.	14	Дорохов А.А.	452
Грачева А.В.	79, 402	Дорошенко А.В.	283
Гребенкина А.А.	269	Драник М.С.	72, 420
Гребенников В.И.	459	Дребушак В.А.	169
Грибанов А.В.	165	Дрожжин А.Е.	469
Грибченкова Н.А.	220, 221	Дубинин Н.А.	104, 135
Григорьев М.С.	171	Дубинин С.С.	338
Григорьева В.Д.	155	Дудина Д.В.	271, 437, 464
Григорьева Т.Ф.	270, 271	Дудкина С.П.	419
Грицкевич М.Д.	79, 402	Дунаев А.М.	198, 209
Гробовой И.С.	193	Дунаевский М.С.	348
Громилов С.А.	140, 155, 487	Дыбцев Д.Н.	333
Грушина А.А.	272	Дьяченко Ф.А.	175, 353
Грязнова Д.В.	68, 298	Дьячков Е.Г.	134, 337, 394
Гу Ж.	87, 405	Дякин П.В.	284, 285
Губанова Н.Н.	153	Егоров А.В.	233
Гудилин Е.А.	12	Егорова М.И.	233
Гудим И.А.	381	Егорышева А.В.	31, 42
Гук Е.Г.	273	Ежов Д.В.	195
Гулина Л.Б.	37	Елисеева С.Н.	370
Гуляева Р.И.	388	Еловиков Д.П.	94
Гуро В.П.	391	Емельченко Г.А.	160
Гуськов А.В.	181, 188	Еникеева М.О.	73
Гуськов В.Н.	181, 188	Еняшин А.Н.	166, 216
Гуськов Р.Д.	309	Еремин Е.В.	164, 381
Гущина Е.В.	277	Еремин Н.Н.	13
Гынгазов С.А.	69, 70, 458	Ерёмин С.А.	485
Гырдасова О.И.	274, 494	Ермакова Е.Н.	406, 419
Дабижа О.Н.	275	Ермакова Ю.А.	325
Давыдов А.В.	252	Ермошин А.А.	354
Давыдова М.В.	22	Ерпалов М.В.	349
Дамыров У.М.	194	Есиков М.А.	437, 464
Данилова Д.А.	481	Есина А.П.	305
Даринцева А.Б.	296, 297, 499	Ефимова М.Е.	110
Двинская Е.Д.	466	Ефремов В.В.	437, 464
Дворянова Е.М.	98	Жарова Е.Д.	272
Девяткина Е.Т.	270, 271	Жевненко С.Н.	453, 454
Деева Ю.А.	274	Желтова В.В.	397
Дейнеко Д.В.	133	Желудкевич А.Л.	104, 135, 146, 371
Делимова Л.А.	277	Жерикова К.В.	377

Живулин Д.Е. ....	399	Исупова Л.А. ....	129, 287
Жидоморова К.А. ....	73	Исхакова Э.И. ....	136
Жинжило В.А. ....	75	Йокуписио-Гаксиола Р.И. ....	170
Жиренкина Н.В. ....	20	Каасик В.П. ....	393
Жовнерик Н.В. ....	286	Кадетова А.В. ....	162
Жорник В.И. ....	270	Казанцев В.А. ....	461
Жужгов А.В. ....	287	Казанцев Д.Ю. ....	445
Жук Н.А. ....	74, 247	Казарова О.П. ....	235
Жукова А.И. ....	246	Казиев Г.З. ....	119
Жуковский Л.И. ....	154	Казин П.Е. ....	33, 418
Жуланова Т.Ю. ....	354	Калашников Ю.П. ....	432
Завьялова А.Ю. ....	288	Калашникова А.С. ....	296, 297
Зайков Ю.П. ....	498	Калашникова Г.О. ....	68, 298
Зайнулина В.М. ....	196	Калинин И.А. ....	362
Зайцева Н.В. ....	273	Калинина М.В. ....	468, 495
Зайцева О.В. ....	110, 399	Калинкин А.М. ....	437, 464
Зайцева Ю.Н. ....	289	Калинкин М.О. ....	241
Закаатов А.Б. ....	290	Каниболоцкий А.В. ....	27, 299
Замятин О.А. ....	291, 352	Капишников А.В. ....	129
Зарубин Д.М. ....	292	Каплин А.С. ....	198
Зарубина А.О. ....	75	Капустина А.А. ....	467
Заславский А.А. ....	229	Карачаров А.А. ....	137, 300, 442
Захаров Б.А. ....	124, 127, 169	Каримов Д.Н. ....	386, 489
Захаров Н.С. ....	365	Карманов А.А. ....	403, 423
Захаров Ю.А. ....	365	Карпов Д.В. ....	61, 65, 137, 143, 300, 442
Заяханов В.А. ....	27, 159	Карпов О.Н. ....	151
Зверева И.А. ....	32, 329, 340	Карсакова М.В. ....	380
Зверева М.В. ....	407, 455	Карташов В.В. ....	20
Зверькова И.И. ....	160	Кауль А.Р. ....	14, 87, 405
Зеленина Л.Н. ....	218, 232	Качалова Е.А. ....	292
Зеленский В.А. ....	400	Кашин А.Д. ....	301
Зиганшин М.А. ....	30, 89, 109, 191	Келлерман Д.Г. ....	241
Зильберберг И.Л. ....	180	Керимов Э.Ю. ....	112, 415, 416
Зиннатуллин А.Л. ....	123	Кецко В.А. ....	372
Зиннуров Б.Д. ....	222	Килина П.Н. ....	303
Зирник Г.М. ....	28	Кирдянкин Д.И. ....	42
Зиятдинова М.З. ....	473	Киреев В.Е. ....	133, 138
Золотова Е.С. ....	448	Киреева Н.В. ....	199, 200
Зонов Е.М. ....	404	Кирик Н.П. ....	76
Зотов К.Д. ....	240	Кирик С.Д. ....	289
Зубарь Т.И. ....	57	Кириллова С.А. ....	428
Зубков В.Г. ....	166	Кирилов О.А. ....	268
Зуев А.Ю. ....	208, 229	Кирсанова М.А. ....	27
Зыков Ф.М. ....	494	Киряков А.Н. ....	166
Иванец А.И. ....	317	Кисель В.Е. ....	85
Иванников А.А. ....	307	Кислов Е. ....	305
Иванов А.И. ....	258, 294	Кичанов С.Е. ....	105
Иванов В.К. ....	108	Климашина Е.С. ....	306, 366
Иванов И.Л. ....	208, 229, 408	Климов А.О. ....	434
Иванова А.А. ....	164	Климов В.В. ....	195
Иванова А.Г. ....	127	Климов В.Н. ....	273
Иванова В.Н. ....	203, 293	Климова А.В. ....	90
Иванова Т.И. ....	456	Клишин А.П. ....	458
Ивановская Н.А. ....	385	Клунный В.А. ....	330
Иванькова Е.М. ....	257, 263	Клюшин И.И. ....	307
Игнатович Ж.В. ....	481	Клямер Д.Д. ....	203
Ильичева А.А. ....	342	Кнотько А.В. ....	77
Илькина А.А. ....	499	Князев А.В. ....	202
Илюхин А.Б. ....	63	Ковалев И.А. ....	39, 308, 480, 506
Исабекова С.У. ....	457	Ковалев И.В. ....	309
Исаева Н.В. ....	392	Ковалева С.А. ....	271
Исубгаджиев Ш.М. ....	295	Ковалёва С.А. ....	270
Исупова Е.А. ....	484	Коваленко А.С. ....	108

Коваленко К.А.	333	Крутько Н.П.	111
Коваленко Ю.Е.	459	Кручинина И.Ю.	468, 495
Кожевников В.Л.	196	Куваева А.О.	53
Козлова Е.А.	34	Кудрявцев А.Л.	140
Козлова Л.А.	312, 475, 486	Кудряш М.Н.	257
Козлова Т.В.	313, 460	Кузин Т.М.	184, 211
Кокатев А.Н.	282, 314, 446	Кузнецов В.Г.	265
Кокина К.А.	315	Кузнецов Д.В.	452
Колесник И.В.	245	Кузнецов Д.К.	354
Колесникова С.А.	125	Кузнецов П.В.	313, 460
Колесникова Т.С.	78	Кузнецов С.В.	325
Колобов А.В.	265	Кузнецова А.Ю.	462, 492
Колоколова Н.Д.	67, 390	Кузнецова В.А.	214
Коломиец Т.Ю.	308	Кузнецова Д.Ю.	463
Комарова В.А.	461	Кузнецова И.И.	324
Комиссаров А.А.	360	Кузнецова С.А.	81
Комков М.А.	316	Кузнецова Т.В.	338, 459
Комова М.Г.	322, 323	Кузнецова Т.Ф.	317
Кондрашкин С.В.	266	Кузовчиков С.В.	204, 205, 228
Коновалов С.В.	214	Кузьменков О.А.	464
Конон М.Ю.	331	Кузьмин А.В.	435
Кононенко Я.И.	29	Кузьмин Н.Н.	85
Конопацкий А.С.	315	Кулагина А.В.	326
Константинов М.С.	79	Кулик В.Б.	470, 471
Константинова Е.А.	375, 503	Кульбачинский В.А.	150
Константинова Е.И.	207, 332	Кульгин Д.Ю.	324
Константинова Е.Н.	378	Кунгурцев Ю.Е.	327, 328
Копица Г.П.	48	Куракин Д.П.	113
Копорулина Е.В.	85, 433	Куратьева Н.В.	377
Копылова Ю.О.	139	Кургузкина М.Е.	82
Копыш Е.А.	317	Куренкова А.Ю.	34
Коржикова Влаха Е.Г.	478	Курносенко С.А.	32, 329, 340
Корина Е.А.	401	Курсков А.В.	456
Коробатова Н.М.	318	Кустов Л.М.	324
Коробов М.А.	198	Кутуков П.С.	269, 330
Королева А.В.	74	Кучинский В.И.	445
Королева Е.Ю.	346	Кучкаров М.Х.	470
Королёва Е.Ю.	343	Кучкаров М.Х.	471
Королева О.Н.	201, 318	Кучугуров А.В.	349
Корона Д.В.	448	Лавренов А.В.	278
Коротин М.А.	196	Лаврова М.К.	331
Короткова А.В.	319	Лалетина С.С.	206
Корх Ю.В.	338	Ланцев Е.А.	316, 392, 484
Корытцева А.К.	202	Ларин А.О.	465
Коряков А.Д.	207, 320, 417	Ларионова К.А.	466
Косенко Н.Ф.	496	Лебедев А.М.	74
Косинова М.Л.	406, 419	Лебедев М.С.	163
Костылева И.Е.	105	Лебедева М.В.	339
Кох К.А.	434, 459	Лебедева О.Е.	379
Кочанов Г.П.	39, 308, 480, 506	Лебедева О.К.	324
Кошелев А.В.	489	Левин А.А.	141
Кошкина А.А.	494	Леонидов И.А.	207, 320, 332
Красилин А.А.	164, 272	Леонидова О.Н.	332
Красильников В.Н.	494	Лепешкин С.В.	226
Краснов М.В.	291	Лермонтова Э.Х.	255
Краснов П.О.	203	Лесничёва А.С.	435
Крашенинин В.И.	365	Ли Г.В.	356
Кржижановская М.Г.	74, 139, 157, 389	Ли Ю.	146
Кривецкий В.В.	254, 269, 375	Либанов В.В.	467
Кричевцов Б.Б.	141	Липатьев А.С.	473
Крутских И.И.	80	Липатьева Т.О.	473
Крутских С.С.	218	Липина О.А.	96, 166
Крутько В.А.	322, 323	Липинская Е.В.	83

Литвинов В.А.	207	Медведева Н.И.	223, 241, 448
Литвинова И.С.	432	Медянкина И.С.	96, 358
Литвинюк К.С.	110, 399	Мейснер С.Н.	313
Лиханов М.	142	Меленцова А.А.	354
Лихацкий М.Н.	61, 65, 137, 143, 300, 442	Мелкозерова М.А.	166
Логинов А.В.	429	Мельникова Н.П.	317
Логутенко О.А.	436	Меренцов А.И.	102, 145, 172, 395, 396, 462
Ложкина Д.А.	272, 356	Меренцова К.А.	102, 337, 338
Лозанов В.В.	92	Мешина К.И.	95, 397, 472
Локтюшкин Н.Р.	468	Мизюлин Д.А.	233
Ломанова Н.А.	64, 343	Миленькая Е.А.	55
Лопатин С.И.	187	Милькина Л.В.	209
Лосев В.Н.	256	Минсеев А.М.	339
Лосев Е.А.	103	Минич Я.А.	32, 340
Лугин В.Г.	449	Минцев А.А.	469
Лукин Е.В.	121	Минчукова О.Ф.	135, 146
Лукьянец М.П.	144	Миргазиева Э.Р.	89
Лукьянова Е.А.	335, 336, 373, 374	Миронов А.В.	159
Лупицкая Ю.А.	504	Митина Д.Д.	85
Лысенко К.А.	150	Михайлов Д.В.	110, 210, 399
Лысова А.А.	333	Михайлов М.А.	394
Львов Л.О.	480	Михайлов Ю.В.	473
Лютюев В.П.	74	Михайловская З.А.	90
Ляхов Н.З.	270, 271	Михалев К.Н.	332
Мазурин М.О.	208, 229	Михаленко И.И.	342
Макаренко А.М.	377	Мишаков И.В.	115, 250
Макаров А.А.	154	Мишин И.П.	313
Макеев Б.А.	74	Моаддели М.	210
Макоед И.И.	104, 135	Мозговых С.Н.	461, 500
Максимов М.Ю.	478	Молоков А.Ю.	343, 346
Максимова Л.А.	154	Морозов Е.В.	289
Максимова Л.Г.	448	Морченко А.Т.	422
Максимова М.А.	16	Моталов В.Б.	198, 209
Максимова А.М.	84	Мочалов Л.А.	431
Малахов А.Ю.	441	Муратов А.В.	463
Малеревич М.И.	314	Мурашкин А.А.	344
Малехонова Н.В.	316	Мурашкина Н.И.	91
Малибашев А.В.	469	Мурашко А.М.	366
Маликов А.Г.	267	Мурашов А.А.	392, 484
Малышкин Д.А.	208, 229, 408	Мурзаханов Ф.Ф.	235
Мальцев В.В.	85, 433	Мусихин А.Е.	192
Мальцева В.Е.	334	Мухин В.В.	273
Мамин Г.В.	235	Мухуров Н.И.	243
Манаков А.Ю.	218	Мякин С.В.	468, 495
Мануковская Д.В.	162	Мясникова А.А.	110
Маркарян А.А.	67, 86	Мясникова В.С.	55
Маркелова М.Н.	14, 87, 405	Набережнов А.А.	121, 346
Марков В.Ф.	280	Назаров Д.В.	312, 475, 478, 486
Мартинсон К.Д.	344	Назарова А.А.	184, 192, 211
Мартыненко Н.С.	335, 336, 373, 374	Назмутдинов М.Д.	484
Мартьянов А.К.	325	Налимова С.С.	259
Марченко В.С.	29	Напольский К.С.	362
Масалов В.М.	160	Напрасников Д.А.	85
Маскаева Л.Н.	280	Нарзуллоев У.У.	58
Масленникова Д.А.	363	Наслузов В.А.	143
Масленникова М.С.	292	Наумов Н.Г.	140
Маслобоева С.М.	88, 384	Нащекин А.В.	356
Матвеев В.А.	153	Небогатикова Н.А.	294
Махмудов Х.Ф.	470, 471	Недобитков Ю.А.	476
Машковцев М.А.	249	Нежурина М.И.	205
Медведев Д.А.	264	Незнахин Д.С.	338
Медведев М.Н.	231, 430	Некипелов С.В.	74
Медведева И.В.	251	Немудрый А.П.	15, 309, 350, 411, 502

Ненастьева А.О.	225	Петров И.С.	453
Нестеренко С.Н.	324	Петрова С.А.	90, 435
Нигаард Р.Р.	87	Петрушенко И.К.	55, 215
Ниёзбеков Н.Н.	441	Петухов А.Н.	292
Низамов Т.Р.	477	Петухов С.В.	41
Никифоров А.А.	478	Петьков В.И.	246, 368
Никифоров Я.А.	92	Печурин М.С.	213, 482
Никифорова Г.Е.	188, 372	Пивинский Ю.Е.	284, 285
Николаева А.А.	152	Пийр И.В.	359
Николаева М.Н.	348	Пикулев В.Б.	384
Никонорова В.А.	349	Писарев Д.А.	483
Нипан Г.Д.	185, 186	Пискайкина М.М.	359
Новиков А.Д.	350	Пищур Д.П.	184, 377
Новиков С.С.	351	Плегунова С.В.	360
Новикова С.А.	289	Пленкин Д.С.	361
Номеровский А.Д.	29	Плёткин Д.С.	27
Носов А.П.	338	Плешаков Г.А.	362
Носов З.К.	291, 352	Плешаков К.Д.	98
Носова Н.М.	378, 479	Поволоцкий А.В.	132, 168
Нохрин А.В.	392	Подвальная Н.В.	251
Нуров Н.	77	Подзорова Л.И.	342
Овсенко Л.В.	111	Подзорова М.В.	114, 363
Овчаренко Е.А.	312, 475, 486	Подурец А.А.	86, 95, 100, 239
Овчаренко Е.И.	93	Поздова Т.С.	484
Оганов А.Р.	226	Полевик А.О.	150
Огарков А.И.	364, 480	Поливода Д.О.	249
Онищенко А.О.	145	Политов Б.В.	193, 491
Орлита М.	459	Половинкин А.А.	364, 480
Орлов В.М.	367	Поломарчук М.О.	240
Осауленко Д.А.	246	Поляков Е.В.	16
Осинцев К.А.	214	Пономарева В.Г.	328
Осминина А.А.	94	Пономарёва В.Г.	327
Осмоловская О.М.67, 86, 95, 100, 239, 369, 370, 390, 397, 472		Попков В.И.	64
Осмоловский М.Г.67, 86, 95, 100, 239, 369, 390, 397, 472		Попов А.А.	250
Остапенко М.Г.	175, 353	Попов И.С.	216
Остовари Могаддам А.	210	Попов М.П.	309
Остроушко А.А.	354	Попов П.А.	236
Павлов С.В.	212	Попова А.Н.	365
Паламарчук М.О.	355	Попова В.Ф.	101, 151
Палатников М.Н.	88, 162, 384	Попова Е.Н.	257
Панасина Т.В.	148	Попова Е.Ф.	31, 42
Паникоровский Т.Л.	298	Постников М.С.	102, 145, 172, 173, 396, 492
Панкратов Д.А.	27, 159	Преображенский И.И.	366
Панкратьев П.Н.	273	Пресняков И.А.	27, 150, 159, 299, 404
Панкрушина Е.А.	90, 213, 482	Прилежаев К.С.	217
Панова В.С.	214	Прилипко Е.А.	485
Панфилова К.А.	149	Пройдакова В.Ю.	325
Панченко И.А.	214	Прокопьев Д.А.	332
Парфенович С.Е.	240	Пронин И.А.	403, 423
Парфеньева А.В.	356	Просвирин И.П.	129
Пархачева А.А.	357	Протасов А.А.	103
Паршкова Е.С.	365	Прохорова Т.Ю.	367
Паршукова К.Н.	74, 247	Прочухан Д.К.	152
Пасечник Л.А.	96, 358	Пряничников С.В.	134, 172
Пасечник Л.В.	130	Пряхин Н.Д.	80
Первиков А.В.	97	Пугачев В.М.	365
Переверзев Д.И.	358	Пулялина А.Ю.	68, 298
Пермин Д.А.	484	Пустовалов А.В.	97
Пермякова А.Е.	354	Путляев В.И.	366, 376
Петкевич А.В.	481	Пушкин Д.В.	35, 266
Петрановский В.П.	170	Пьянова Л.Г.	278
		Пятериков Е.А.	368
		Рааб А.Г.	373

Рабданов К.Ш.....	56	Селиверстов Е.С. ....	379
Рабчевский Е.В. ....	76	Селиверстова О.Е. ....	244
Разумкова И.А. ....	466	Селькин В.П. ....	380
Рашитова К.И. ....	369, 370	Селютин А.А. ....	74, 149, 451
Ращенко С.В. ....	127	Селянина А.Д. ....	280
Ремпель А.А. ....	17, 107	Семенов В.Г. ....	49
Решетов И.В. ....	393	Семенова А.А. ....	12
Римский Г.С. ....	104, 135, 146, 371	Семенчук В.М. ....	131
Рогачев А.А. ....	18, 481	Семин В.О. ....	175, 353
Рогачев А.В. ....	18	Серебрянникова П.С. ....	140, 155, 487
Рогачева Е.В. ....	312, 475, 486	Серегин Д.С. ....	277, 488
Рогинский Е.М. ....	213	Середа В.В. ....	208, 229
Рогова А.Н. ....	308, 480	Сережкин В.Н. ....	35
Родионов И.А. ....	329	Сережкина Л.Б. ....	171
Родионова Т.В. ....	218	Сигаев В.Н. ....	473
Романова Е.С. ....	372	Сигов А.С. ....	277, 443
Росляков И.В. ....	362	Сидоренко А.О. ....	156
Рубцов К.В. ....	313	Сидоров В.А. ....	161
Рубцова А.С. ....	130	Сидоров Н.В. ....	162
Румянцев А.М. ....	356	Сизов Г.С. ....	157
Румянцева М.Н. ....	19, 330, 503	Силуков О.И. ....	32, 326, 329, 340, 351
Руткаускас А.В. ....	135	Синайский М.А. ....	432
Ручкин И.А. ....	217	Синебрюхов С.Л. ....	29
Рыбальченко О.В. ....	335, 336, 373, 374	Ситников К.А. ....	381
Рыжаков А.М. ....	496	Скрипкин Е.В. ....	95
Рыжикова Д.Д. ....	297	Слюсаренко Е.М. ....	415, 416
Рыжков М.А. ....	207	Смаль Е.А. ....	339
Рыльцев Р.Е. ....	182	Сметанина К.Е. ....	316, 392
Рытова М.А. ....	475, 486	Смирнов А.Г. ....	286
Рычков В.Н. ....	20	Смирнов А.С. ....	220, 221
Рюмин М.А. ....	188	Смирнов Г.С. ....	222
Рябов В.В. ....	497	Смирнов М.В. ....	162, 384
Рядун А.А. ....	252	Смирнова Е.А. ....	383
Ряпосов И.В. ....	260, 261	Смирнова Е.П. ....	273
Савин А.В. ....	213	Смирнова Е.С. ....	127
Савченко А.Г. ....	477	Смирнова Л.А. ....	292
Сагитова А.С. ....	375	Смирнова М.Н. ....	372
Сазонова Я. ....	153	Сморчков К.Г. ....	220, 221
Саламатин Д.А. ....	105	Смыслов Р.Ю. ....	263, 288
Самодурова М.Н. ....	399	Соболев А.В. ....	27, 150, 159, 299, 404
Самойлова М.А. ....	497	Соболева Я.С. ....	27, 299
Самофалов П.С. ....	376	Соколов И.А. ....	86
Самохин А.В. ....	432	Солнцев К.А. ....	39, 308, 480
Самсоненко Д.Г. ....	333	Соловьев Л.А. ....	76
Сапурина И.Ю. ....	356	Солодовников С.Ф. ....	448
Сапченко С.А. ....	232	Соотс Р.А. ....	294
Сараев А.А. ....	34	Сорокин Н.И. ....	385, 386, 489, 490
Сартакова А.В. ....	218, 377	Сосиков В.А. ....	441
Саунина С.И. ....	154	Сотников А.В. ....	273
Сафин А.Р. ....	405	Спиридонова Т.С. ....	448
Сафронова С.С. ....	431	Стариченко Д.В. ....	102
Сахаров Н.В. ....	219	Старостина И.А. ....	264
Светличный В.М. ....	262	Старчиков С.С. ....	27, 159
Свистунов З.А. ....	270	Стегайлов В.В. ....	231
Севостьянова И.Н. ....	460	Стенина И.А. ....	24
Севрюков О.Н. ....	307	Степанов А.А. ....	286
Седанова А.В. ....	278	Степанов И.В. ....	456
Седельникова М.Б. ....	301	Степанова А.В. ....	27, 159
Седов В.А. ....	246	Степанова К.В. ....	282, 446
Седов В.С. ....	325	Степанова М.А. ....	478
Секушин Н.А. ....	74	Степнова А.Ф. ....	119
Селезнева Н.В. ....	120, 248, 305, 378, 461, 479, 500	Стерехов О.С. ....	380
Селиванова Е.А. ....	298	Стерхов Е.В. ....	161

Стефаненков А.Д.	106	Толстой В.П.	37
Столярова В.Л.	21, 187	Томашевич Е.В.	65, 300, 442
Стопкин С.И.	473	Томина Е.В.	80, 283
Страумал П.Б.	336	Томкович М.В.	64
Стрельникова С.С.	480	Третьяченко Е.В.	154
Строева А.Ю.	435	Трифонов В.А.	192, 211
Суан Минь Ву	317	Трифонов Г.И.	398
Суаридзе Т.Р.	388	Трофимов Е.А.	28, 110, 210, 399
Судариков М.В.	399	Троян Е.Ф.	286
Суетин Д.В.	223, 448	Труханов А.В.	57
Сукачев Н.В.	389	Тугова Е.А.	101, 151
Сулейманов Е.В.	357	Тхань Зьонг Нгуен	317
Сулейманов С.И.	189, 194, 234	Тютюнник А.П.	166, 332, 448
Сулиз К.В.	97	Тюшняков М.И.	249
Суляева В.С.	419	Тяжелов И.А.	325
Сумников С.В.	173	Уваркин П.В.	301
Сунцов А.Ю.	193, 358, 417, 491	Угодчикова А.В.	301
Сурат Л.Л.	166	Уголков В.Л.	71, 82, 101
Суслов Е.А.	173, 462, 492	Улыбин Д.А.	339
Сухинина Н.С.	160	Ульянов М.Н.	504
Сухов Б.Г.	128	Ульянова Е.С.	494
Сушникова А.А.	107	Ульянова Т.М.	111
Сысоев С.В.	377	Упоров С.А.	182
Сысоева А.А.	121, 346	Упорова А.М.	274
Сюккалова Е.А.	67, 390	Урусова А.С.	22
Сюрдо А.И.	241	Усачева У.О.	101
Таджиев К.Ф.	391	Успенская И.А.	204
Таланов М.В.	36	Устюхин А.С.	400
Талашманова С.М.	493	Уфлянд И.Е. И.Е.	62
Таракина Н.В.	166	Уфлянд И.Е.	75, 78
Тарарушкин Е.В.	222, 224	Ухина А.В.	271
Тарасенко Е.А.	379	Фадеев В.В.	401
Тарасов Б.А.	480	Фараджев Ш.П.	295
Тарасова М.В.	41	Фарафонов Н.В.	495
Татаренко А.Ю.	114	Федин В.П.	333
Телегин С.В.	368, 431	Федораев И.И.	112, 113, 165
Темралиева Д.Р.	335, 336, 373, 374	Федоров Д.С.	448
Теплоногова М.А.	108	Федоров П.П.	38, 126, 236, 325
Теплякова Т.О.	58	Федорова А.В.	74, 152, 187, 451
Терентьев А.В.	392	Фёдорова А.В.	149
Терентьев П.Б.	479	Федорова К.А.	244
Терехова С.М.	307	Федотов И.В.	307
Терещенко О.Е.	459	Федотов С.С.	473
Терпицкий А.Н.	393	Федяева М.А.	226
Тертышная Ю.В.	363	Ферейдоннежад Р.	210
Тестов Д.О.	355	Филатов С.К.	123, 132, 157, 167, 168, 279
Тестов О.А.	240	Филатова Д.Г.	503
Тимофеева А.С.	101	Филатова Н.В.	496
Тимчук А.В.	225	Филинкова М.С.	251
Титков А.И.	436	Филиппов И.А.	403, 423
Титов А.А.	134, 145, 394, 395	Филиппова М.С.	402
Титов А.Н.	102, 134, 145, 172, 173, 395, 396, 462, 492	Фисунов Д.В.	432
Титов Р.А.	162	Флерко М.Ю.	65, 442
Титова С.Г.	161	Фотин И.А.	144
Тиханова С.М.	64	Фролов А.М.	41
Тихонова И.Н.	365	Фурсова Т.Н.	160
Ткачев А.В.	142	Хайкина Е.С.	448
Ткаченко Д.В.	109	Хайновский М.А.	227
Ткаченко Д.С.	95, 397, 472	Халания Р.А.	404
Токарев М.В.	445	Хамоян А.Г.	252
Токко О.В.	162	Хан Э.В.	497
Толстов К.С.	417	Хафизов А.А.	405
		Хван А.В.	202, 204, 205, 228

Хижняк Е.А.	163, 406	Шахрай Д.В.	441
Хисметов А.М.	269	Шаяпов В.Р.	163, 406, 419
Хитева Т.В.	407	Шванская Л.В.	23, 93
Хлебникова Ю.В.	388	Шевелев Д.С.	183
Хмельницкий И.К.	240, 355	Шевельков А.В.	27, 40, 142, 150, 159, 299, 361, 404, 412
Хорошавцева Н.В.	20	Шевцов С.В.	480
Хорошилов А.В.	188	Шейндлин М.А.	41
Хоу Й.	146	Шеляпина М.Г.	170, 233
Хохлова М.О.	411, 502	Шерокалова Е.М.	248, 500
Храмова А.Д.	326	Шерстобитов А.В.	503
Храпова Е.А.	64	Шефер К.И.	501
Храпова Е.К.	164, 272	Шешковас А.Ж.	339
Хрипунов А.К.	263	Ши С.	87
Хэ Ю.	165	Шибаква Н.С.	400
Цветков Д.С.	208, 229, 230	Шивцов Д.М.	115, 250
Цветкова Н.С.	408	Шилов А.Л.	187
Цвященко А.В.	105	Шилова О.А.	275
Цивадзе А.Ю.	199, 200	Шимин Н.А.	171
Цыбуля С.В.	129	Шишкин Д.А.	491
Цыгвинцев Д.А.	297	Шишкина Н.Н.	76
Цымбалов А.В.	409	Шишулин Е.О.	219
Чагин М.Н.	419	Шкварин А.С.	102, 134, 145, 172, 173, 396
Чаресев Д.А.	213, 482	Шкварин С.А.	337
Чаркин Д.О.	133, 138	Шкварина Е.Г.	145, 172
Чебаненко М.И.	410	Шляхова Г.В.	460
Чеботарев С.Н.	79, 402	Шмаков В.В.	144
Чебышев К.А.	59, 130, 156	Шокодько А.В.	39, 364, 480, 506
Чеверикин В.В.	228	Шокодько Е.А.	480
Чен Й.	146	Шорников Д.П.	480
Чендев В.Ю.	114	Штанский Д.В.	58, 315, 319
Чередниченко К.А.	27, 299, 412	Штанчаева М.Г.	234
Черендина О.В.	350, 411, 502	Шубин Ю.В.	115, 250
Черепанов В.А.	22, 125	Шубникова Е.В.	350, 411, 502
Черкасова Т.Г.	148	Шуваева Е.Б.	225
Черноухов И.В.	27, 412	Шульга А.М.	282, 446
Черный П.П.	456	Шуляк В.А.	174
Чернышев А.А.	296, 297, 498, 499	Шуртакова Д.В.	235
Чернявский А.С.	39, 308, 480, 506	Шустов В.С.	400
Черняйкин И.С.	192, 211	Щелкачев Н.М.	182
Чернятьева А.П.	68	Щелоков А.В.	236
Чжоу Т.	230	Щерба Т.О.	451
Чижик С.А.	309	Щербаков И.П.	470, 471
Чижов А.С.	330	Щербина О.Б.	384, 437, 464
Чиканова Е.С.	58, 315, 319	Щетинин И.В.	373, 477
Чичеватов Г.Д.	231, 430	Эллерт О.Г.	31, 42
Чмель А.Е.	470, 471	Эшмаков Р.С.	503
Чупахина Е.А.	446	Юданов И.В.	206
Чупахина Т.И.	274	Юдинцева Н.М.	312, 475, 486
Чуракова А.А.	136, 413, 414	Южакова С.И.	175, 353
Чусова Т.П.	218, 232	Юрьев А.А.	167, 168
Чуфаров А.Ю.	166	Юферев В.С.	277
Чучков А.А.	485	Юхно В.А.	139
Шаблинский А.П.	123, 132, 167, 168, 279, 389	Ягафаров Ш.Ш.	154
Шаипов Р.Х.	415, 416	Ягудин Л.Д.	72, 420
Шакарова Д.Ш.	391	Яковлев Н.Н.	409, 421
Шалаева Е.В.	494	Яковлева Н.М.	282, 314, 446
Шаламова А.М.	417	Якушев В.А.	277, 422
Шамсутов И.В.	358	Якушев М.В.	459
Шапкин Н.П.	467	Якушова Н.Д.	403, 423
Шарафиева С.Е.	149	Янченко М.Ю.	274
Шарая С.С.	169, 227	Япрынцев М.Н.	379
Шарифуллин Т.З.	33, 418	Ярмоленко М.А.	18
Шахов Ф.М.	217		

Ярмошенко Ю.М. .... 145  
Ярославцев А.Б. .... 24

Ярошенко Ф.А. .... 504  
Яценко Д.В. .... 424