

Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» —
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

**Всероссийская молодежная научная
конференция с международным участием
«Функциональные материалы:
Синтез. Свойства. Применение»
YOUNG ISC 2024**

Сборник тезисов докладов



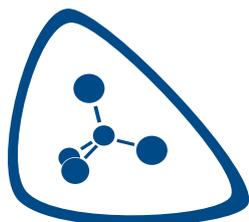
3 - 6 декабря 2024 г.
г. Санкт-Петербург



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

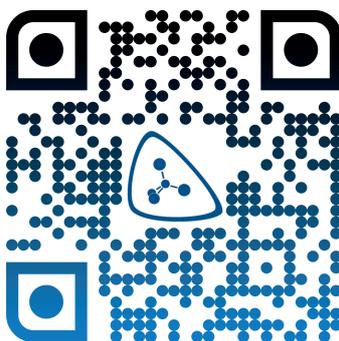


НИЦ «Курчатовский Институт»
ПИЯФ



Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова

Наши контакты



Спонсор конференции



ХИММЕД

ООО ТД «ХИММЕД»

Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения
«Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» —
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

Всероссийская молодежная научная
конференция с международным участием

**«Функциональные материалы:
Синтез. Свойства. Применение»**

YOUNG ISC 2024

**СБОРНИК
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

3 – 6 декабря 2024 г.
г. Санкт-Петербург

Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2024: Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 3–6 декабря 2024 г. – СПб: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2024. – 280 с.

ISBN 978-5-00105-974-5

В сборнике представлены тезисы докладов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (YOUNG ISC 2024).

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

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

ISBN 978-5-00105-974-5

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ Ведищева Н.М.	17
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ Золотарев А.А.	18
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОТЭ Кузьмин А.В.	19
ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ Лысков Н.В.	20
НАНОАРХИТЕКТОНИКА И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ОТ ЭЛЕКТРОНИКИ ДО МЕДИЦИНЫ Муратова Е.Н., Мошников В.А.	20
АМИЛОИДЫ И ПРИОНЫ: СТРУКТУРА, ФУНКЦИИ И ПАТОГЕНЕЗ Нижников А.А.	22
ПОЛИЭДРЫ ВОРОНОГО-ДИРИХЛЕ – ОТ СТРУКТУРЫ К СВОЙСТВАМ Пушкин Д.В., Сережкин В.Н.	22
УПРАВЛЕНИЕ КОМАНДНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НА ФОНЕ ВЛИЯНИЯ НЕФОРМАЛЬНЫХ СЕТЕЙ Хованский А.О.	23
ФАЗОВЫЕ НАНОЕОДНОРОДНОСТИ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ, ИЛИ КАК ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЕФЕКТЫ ВО БЛАГО Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.	24

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

СЕНСОР ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БЛИЖНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НВQ Liangyue Cheng.	29
СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ТИПА ЯДРО-ОБОЛОЧКА С РАЗЛИЧНЫМИ ИНТЕРФЕЙСАМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ Ага-Гагиева С.Э., Кладько Д.В.	30
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СКАФФОЛДОВ СИСТЕМЫ «ПОЛИМЕР/КАЛЬЦИЙ- ФОСФАТ/ТИТАН» В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ Акимова Е.Б., Комарова Е.Г.	31
РОСТ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ-БАРИЯ НА КРЕМНИИ Алексеев Е.А., Кавеев А.К.	32
ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ ТИТАНОСИЛИКАТАМИ Андреева О.М., Куриленко Л.Н., Бразовская Е.Ю., Зарипов В.И.	33
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ Ахундзянова А.О., Павлова А.А., Малеева К.А., Смирнов Е.А.	34
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.	35
ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОНТРАСТИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn ²⁺ И НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА В МРТ ТЕРАПИИ Бебякина А.П., Бочкова О.Д., Мустафина А.Р.	37
ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МОНТМОРИЛЛОНИТА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α-ПИНЕНА Беляева К.А., Бразовская Е.Ю., Сидоренко А.Ю., Халимонюк Т.В.	38
КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГАББРО И БАЗАЛЬТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ Бербекова Е.И., Кренёв В.А., Печенкина Е.Н., Фомичев С.В.	39
НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТОН-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Бервицкая О.С., Ичетовкина В.А., Бобро М.С., Строева А.Ю., Кузьмин А.В.	39

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕШАННЫХ МЕТАСИЛИКАТОВ Быстревский И.Д.	40
ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ Zr^{4+} И Ti^{4+} Васильева Д.Н., Козлова Т.О., Проценко М.Р., Бадулина А.О.	41
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, В ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ Вечкутова А.В., Юдина А.В., Тарасов А.Е., Подвальная Ю.В., Ершов А.А., Грищук А.А., Бадамшина Э.Р.	42
СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ СВС ПРОЦЕССА И СПЕКТР ЕГО ПРИМНЕНИЙ Возняковский А.А., Возняковский А.П., Подложнюк Н.Д., Калашникова Е.И., Кульбеда Д.А., Гайфуллина Д.Р., Яковлева А.Д.	43
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ МЯГКОЙ АДСОРБЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО БЕЛКА hnRNA2B1 Волкова О.О., Смирнов Е.А., Кравцов В.Ю., Скорб Е.В.	44
ГИДРОФОБНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ Волкова С.И., Иванов А.В.	45
СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСААЛЮМИНАТОВ $\text{RE}m\text{gAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Гавричев К.С.	47
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АНАТАЗА И РУТИЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА Гатина Э.Н., Уголков В.Л.	48
ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ Гаянов Р.И., Ершова В.С., Визгалов В.А.	49
МИКРОСТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВА V-Ta-Cr-Zr ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ЭТАПА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ОТЖИГОВ Гомоля Б.В., Смирнов И.В.	50
НОВЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ГИДРОКСИАПАТИТА Гомонова А.А., Трубицын М.А., Воловичева Н.А., Тарасов И.А.	50
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Nb-SiO_2 В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА Горбунова А.С., Соболев В.И.	52
ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Гребенева Т.Е., Крапивко А.Л.	53
СИНТЕЗ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ AgInSnPbBiTe_5 Денисов Д.В., Волков М.П., Шаренкова Н.В., Шахов Ф.М.	54
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И РАМАНОВСКОЕ РАССЕЙЯНИЕ В РЕЛАКСОРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ PNT Дерец Н.К., Левин А.А., Смирнова Т.А., Крылова С.Н., Лушников С.Г.	56
ГИДРОГЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МИКРОЧАСТИЦ ФИБРОИНА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО КЛЕТОЧНОГО РОСТА Дзибло У.Д., Крючкова А.В., Трейси Ш.Т., Кривошапкина Е.Ф.	57
МУЛЬТИГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ Дивицкая Д.А., Иванов А.В., Максимова Н.В., Авдеев В.В.	57
ЗАЩИТНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ НАНОАЛМАЗАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА Евдокимова Е.Н., Кочина Т.А.	59
ВЛИЯНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ Григорьева А.А., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.	60
ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ РГ-96П-10 НА РЕОМЕТРИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ Ильина Ю.А., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.	61

ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕН: САМОАССОЦИАЦИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗЕ Егоров С.С., Тупикина Е.Ю., Селютин А.А.	62
ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ $La_{2-x}Sr_xNiMnO_6$ Егоров С.С., Федорова А.В., Ненова А.В.	64
ВЛИЯНИЕ ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ Егорова К.А., Мариничева К.А., Ракунов П.А.	65
ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА Ершов А.А., Тарасов А.Е., Гришук А.А., Подвальная Ю.В., Бадамшина Э.Р.	66
ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА ГКР НА ПЕРИОДИЧЕСКИХ/НЕПЕРИОДИЧЕСКИХ СЕРЕБРЯНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУРАХ Захаров А.П., Шмалько А.В., Бикбаева Г.И., Маньшина А.А.	67
ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА Калашникова Е.И., Возняковский А.А., Кидалов С.В., Возняковский А.П.	69
АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЕВЫЙ КОМПОЗИТ С ВОЛОКНАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОКРЫТЫМИ ПИРОУГЛЕРОДОМ Коваль А.Р., Долгин А.С., Богданов С.П.	70
ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $ZrSiO_4-HfO_2$ Ковальчук Н.А., Кудряшова Ю.С., Осипов А.В.	71
ГИБКАЯ СВЕТОДИОДНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ALGAN/GAN/ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН, ИЗЛУЧАЮЩАЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ДИАПАЗОНЕ Колесина Д.Е., Кочетков Ф.М., Фоминых Н.А., Мухин И.С., Чернышева М.В.	73
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ Колмакова А.А., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Малкова А.Н.	74
ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ Коломиец Т.Ю.	76
МОДЕЛЬ «УМНОГО» ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КОМПОЗИТА, УПРАВЛЯЕМОГО МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ, С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ Амиров А.А., Колюшенков М.А.	76
ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Fe_2CrSe_4 Мамонова М.В., Кондрашова К.С.	78
3D-ПЕЧАТЬ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИОННОГО НАПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ Корабельникова В.А., Гордеев Е.Г., Анаников В.П.	79
СТРУКТУРА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ТЕТРАФТОРОБОРАТА 1-МЕТИЛ- 3-ОКТИЛИМИДАЗОЛИЯ, ЗАКЛЮЧЕННОЙ В ПОРАХ АЭРОСИЛА Котцов С.Ю., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.	80
НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТАПАТИТА И ПОЛИ(ЛАКТИД-СО- ГЛИКОЛИДОВ): СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Кретов Е.А., Нифантьев И.Э., Тавторкин А.Н.	81
САМОГЕНЕРИРУЮЩИЙСЯ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ СОСТАВА $BaCe_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Кузнецова П.С., Тарутина Л.Р., Старостина И.А., Медведев Д.А.	82
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO_2-MgO Кузьменко Е.Д., Матренин С.В.	84
РАЗРАБОТКА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ Кузьмина А.В., Алексеев А.А., Бразовская Е.Ю., Куриленко Л.Н.	85
ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТОЙ ВКВС Курбатов А.П., Трубицын М.А., Воловичева Н.А.	85

РАЗРАБОТКА ТВЕРДОТЕЛЬНОГО КОМПОЗИТНОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА Лагуткина А.А., Визгалов В.А.	87
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ Лебедев В.Н., Дейнеко Д.В.	88
АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПО КАРТЕ ЕЕ ДВУХФОТОННОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ Лемешко П.С.	89
МЕТОД БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$ Ли А.В., Новиков С.В., Шабалдин А.А.	90
СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ И МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЖЕЛАТИНА Лимаренко В.И., Фомина Е.Д., Крапивко А.Л.	92
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2-7Y_2O_3$ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Лисафин А.Б., Куфтырев Р.Ю.	93
СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ ZrO_2-LREO (LREO-CE, LA, PR, ND) МЕТОДОМ АГЛОМЕРИРОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ Лисафин А.Б., Ушаков А.А.	94
СИНТЕЗ СТАННАТА ЦЕРИЯ Логинов А.В., Апарнев А.И.	95
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $CeO_2-Dy_2O_3$ Локтюшкин Н.Р., Калинина М.В., Мякин С.В.	96
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ – МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ Лясников К.О., Чернышова О.В., Логинов К.О.	97
МАГНИТНАЯ РЕСНИТЧАТАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО УПРАВЛЕНИЯ ЖИДКОСТЯМИ Ляшук В.К., Кладько Д.В.	98
СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $SrO-TiO_2-HfO_2$ Медзатый Н.А., Федорова А.В., Столярова В.Л.	100
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ КОБАЛЬТА Медзатый Н.А., Федорова А.В.	101
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИРИДИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АНОДА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА С ПРОТОНО ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ Могучих Е.А., Павлец А.С., Кожокарь Е.Л., Соловьева А.А., Коханов А.А., Алексеенко А.А.	102
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ $100-xPd_xAu@UiO-66-NH_2$ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА Морилов Д.П., Тимофеев К.Л., Харламова Т.С.	103
ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРЕКУРСОРА НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $PtCo/C$ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ Невельская А.К., Гаврилова А.А., Беленов С.В.	104
ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА АНАЛИЗА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ Ненастьева А.О., Тимчук А.В., Альмяшев В.И.	105
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Никитин М.С., Соколов А.М., Моряк А.А.	106
РАСЩЕПЛЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИХ РАСЩЕПЛЕННЫХ ФОРМ Новиков С.С., Силуков О.И.	107
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА $GDVO_4:EU$ НА ЕГО СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ Нурлыбаева А., Королева А.В., Медведев В.А., Борисов Е.В., Васильева А.А.	108
МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫГОРАНИЯ ПИРОЛЕТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО Обертюк М.И., Прудников П.В.	109
ЦИКЛОДЕКСТРИН СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ – СОРБЕНТЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ Огаркова И.В., Тарасов А.Е., Фадеева Н.В., Кураева Ю.Г.	111

Ni/ZrO ₂ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА: ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ГИДРОКСОКСИДА ЦИРКОНИЯ Омаров Ш.О.	112
СИНТЕЗ ГЕОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ Орлов К.В., Алексеев А.А., Голубева О.Ю.	114
ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ BiPO ₄ -YPO ₄ -(H ₂ O) Осминина А.А.	114
ВЛИЯНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ NaNbO ₃ Оспельников Н.М., Барабанова Е.В.	116
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Ru НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PtRu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ Панкова Ю.А., Алексеенко А.А., Паперж К.О.	117
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ Sr _{0,9} Eu _{0,1} Ga ₂ O ₄ и Sr _{0,9} Eu _{0,1} Al ₂ O ₄ , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ СИНТЕЗА Панфилова К.А., Федорова А.В.	118
РАЗРАБОТКА АДсорбЕНТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ФРИТЮРНОГО МАСЛА Парих К.А., Аликина Ю.А.	120
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С ДОБАВКОЙ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ Подзорова М.В.	121
ОБНАРУЖЕНИЕ АДЕНОВИРУСА НА ДЕНДРИТНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ Ag С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ГКР И АЛГОРИТМОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ Пригода К.В., Ермина А.А., Большаков В.О., Марков Д.П., Табаров А.Т., Газизулин А.Ф., Даниленко Д.М., Жарова Ю.А.	121
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА (La _{0,9} Gd _{0,1}) _{0,67x} Sr _{0,33x} Mn _x Al _{1-x} O ₃ Прочухан Д.К., Федорова А.В.	122
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ ОРТОАЛЮМИНАТА ГАДОЛИНИЯ-ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ (III) Разумова Я.Е.	124
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ Ридель Н.С., Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Ковалева С.А., Григорьева Т.Ф.	125
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТУГОПЛАВКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА НИОБИЯ Рогова А.Н., Кочанов Г.П., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.	126
НОВАЯ ОТЕЧЕСТВЕННАЯ ФЕРРИТНАЯ НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ X24 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТОТЭ И ТОЭЛЭ Родионова С.Д., Деменева Н.В., Орлов В.И., Когтенкова О.А., Матвеев Д.В., Бредихин С.И.	127
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА Рунцо А.И., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.	129
АМФИФИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИФЛУОРОЕНОВЫЕ ЩЕТКИ С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ Симонова М.А., Садков Д.Ю., Каскевич К.И., Филиппов А.П., Якиманский А.В.	129
ГЕРМЕТИЗАЦИЯ ТОТЭ ТРУБЧАТОЙ КОНСТРУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ FDM ПЕЧАТИ Саева Н.С., Толстобров И.В., Широкова Е.С., Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Кузьмин А.В.	130
МЕТОДИКА ОЧИСТКИ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА, ОТ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО Саратовский А.С., Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.	131
ГИБРИДНЫЙ РЕЖИМ В АСМ: МОЖНО ЛИ ПОЧУВСТВОВАТЬ ХИМИЮ ПОВЕРХНОСТИ? Сатина М.М., Ботнарь А.А., Карцев Д.Д., Козодаев Д.А., Скорб Е.В., Смирнов Е.А.	132
МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ УСТРОЙСТВ И ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТИ Серов Д.А., Круглов А.В., Хабибулова В.А., Антонов И.Н., Михайлов А.Н.	133
НАБЛЮДЕНИЕ ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК (ПУЗЫРЕЙ), ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ РАСПЛАВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ Сидельников Д., Беляев Г.Е., Величко А.М., Абрамова М.В., Ларичев М.Н.	135

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА, И ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПАВ В КАЧЕСТВЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО СТАБИЛИЗАТОРА НА СТАБИЛЬНОСТЬ Скурихина Д.Д., Крапивко А.Л.	137
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С САЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТРАНЗИСТОРОВ Смирнова Е.А., Петрова Д.А., Чепурная И.А.	139
ФОСФАТ ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННЫЙ ИОНАМИ Ho^{3+} Соловьева А.А., Томина Е.В., Худякова Е.С., Сладкопевцев Б.В.	140
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ОКСИСУЛЬФИДА ВИСМУТА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ В ФОТОТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ CO_2 Соловьева М.И., Польских Д.А., Люлюкин М.Н., Фазлиев Т.Р., Селищев Д.С.	141
ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{CsI:Yb}^{2+}, \text{Sm}^{2+}$ Софич Д.О., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю.	142
СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ CsVGe_2O_6 Спирина Е.М., Деркачева Е.С., Южно В.А., Ершов Д.С.	143
МАССИВ МИКРОРЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ПАТТЕРНОВ СМАЧИВАНИЯ ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА Стародубцева К.В., Смирнов А.А., Бузыкин А.Г., Карцев Д.Д.	144
СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ПРИ 650°C Миронова Д.К., Терентьева К.М., Ершов Д.С., Деркачева Е.С.	145
НОВЫЕ ФУНКЦИИ ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧЕЙ СХЕМЫ КВАНТОВОГО ВЕНТИЛЯ SNOT НА КРИСТАЛЛЕ $\text{CaF}_2: \text{Er}^{3+}$ Тимофеева Е.Э., Попов А.В., Орловский Ю.В.	146
КЕРАМИКА MgAl_2O_4 НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б.	148
ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИОКОНИЯ Уткин Д.А., Оболкина Т.О.	149
ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ОГРАНИЧЕННОЙ ПЛОТНОСТИ И МОДЕЛЬ ХАББАРДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ МАГНЕТИЗМА В СЛУЧАЕ YBaCo_4O_7 Тантардини К., Фазылбекова Д.Э., Левченко С.В., Новиков И.С.	150
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{Ni}(\text{Co})\text{O}$ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Фарафонов Н.В., Калинина М.В., Мякин С.В.	152
СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНАМИ ДЛЯ ТРУБНЫХ ПОКРЫТИЙ Фенько М.А., Калугина Е.В.	152
МОДИФИКАЦИЯ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Фролова А.А., Голубева Н.К., Евдокимова Е.Н.	153
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ОКСИДА ТИТАНА-КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА Ханов М.Е., Тарасова Н.М., Воробьев Д.В., Большаков О.И.	154
ВЛИЯНИЕ ГИДРОГЕЛЯ БИОАПАТИТА НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ МЕЗЕНХИМНЫХ СТЕВЛОВЫХ КЛЕТОК Хвостова Е.Д., Александрова С.А., Нащёкина Ю.А.	155
АЭРОГЕЛИ $(\text{NH}_4)_3\text{N}(\text{Ge}_x\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$: ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ДОПИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Хвошевецкая Д.А., Веселова В.О.	156
ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{K}_{2-x}\text{M}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}=\text{Cs}, \text{Rb}$) Цыганкова Д.И., Аксентьева Е.Г., Синельщикова О.Ю., Деркачева Е.С.	158
ВОДНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ НАНОЧАСТИЦ МОНОКЛИННОГО ФОСФАТА ЛАНТАНА С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНТИРАКОВОГО ПРЕПАРАТА: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, СОБСТВЕННАЯ И РЕНТГЕН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ НА РАКОВЫХ КЛЕТКАХ МН22А Шайдулин А.Т., Орловская Е.О., Батыгов С.Х., Уваров О.В., Исхакова Л.Д., Силаев Г.О., Жарков М.Н., Хуторская И.А., Якобсон Д.Э., Чернобай Р.А., Аль-хадж Аюб А.М.М., Скопин П.И., Орловский Ю.В., Вайнер Ю.Г., Махов В.Н.	160

МАТЕРИАЛ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ФЕРРАТА НАТРИЯ Петкова А.П., Шарафутдинова Г.Р.	161
ВЫСВОБОЖДЕНИЕ МЕТИЛПАРАБЕНА И СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ Шахбазова Х.Я., Новиков А.А., Копицын Д.С.	162
ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЗЭ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КОМПЛЕКСАМИ Шейченко Е.Д., Япрынцев А.Д.	163
ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ОЛОВА Шерстобитов А.В., Эшмаков Р.С., Филатова Д.Г., Константинова Е.А., Румянцева М.Н.	164
ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА SrLaAlO ₄ Шишова В.А.	165
РАЗРАБОТКА ГИБКОГО КОМПОЗИТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА И ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ГРАФЕНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ Шмалько А.В., Захаров А.П., Хайруллина Е.М., Левшакова А.С., Маньшина А.А.	167
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ Шуляк В.А.	168
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ЧАСТИ ТИТАНА НА КОБАЛЬТ, ЖЕЛЕЗО И АЛЮМИНИЙ Юсиф А.Т., Мирошникова О.Г., Беспрозванных Н.В., Гатина Э.Н., Синельщикова О.Ю.	169
 ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ТОНКИЕ ПЛЕНКИ	
РОСТ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ-БАРИЯ НА КРЕМНИИ Алексеев Е.А., Кавеев А.К.	173
ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Аль-Камали М.Ф.С.Х.	174
СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИС[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]АМИНОМ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ Артемьева В.А., Евдокимова Е.Н., Голубева Н.К.	175
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРА НА МОРФОЛОГИЮ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ Василевская А.Э., Мошков А.И., Кецко А.И., Пономарева А.А.	176
ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПЛАВОВ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ Гареев Д.В., Пряхин Е.И.	177
МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ХАММЕРСА ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИДА ГРАФЕНА (GO) И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (rGO) С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Глазкова Д.А., Смирнов Е.А.	179
СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ФОРПОЛИМЕРА С УЛУЧШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ Грахов Д.А., Дринберг А.С.	179
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДВУХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЦИРКОНАТОВ РЗЭ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ Гуськов А.В., Гагарин П.Г.	180
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СВЯЗУЮЩИХ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УФ – ОТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ Дунаев В.М., Дринберг А.С.	181
ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА SSZ НА ТРУБЧАТОЙ ОСНОВЕ ТОТЭ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ Ичетовкина В.А., Опарина Д.В., Чикишев С.А., Ичетовкин З.Н., Бервицкая О.С., Строева А.Ю., Кузьмин А.В.	182
САМОСБОРКА КОРОТКОЦЕПНЫХ ОЛИГОПЕПТИДОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ Камалетдинова А.А., Морозова А.С., Кудрявцева Е.О., Зиганшина С.А., Бухараев А.А., Зиганшин М.А.	182

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК SnO ₂ Кушакова А.И., Коваленко А.С., Николаев А.М., Шилова О.А.....	183
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2D НАНОКРИСТАЛЛОВ NiCo-СДГ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТРИЦ CuO, КАК ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АСИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ Лобинский А.А., Канева М.В., Мартинсон К.Д.....	184
ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ VO ₂ НА ПОДЛОЖКАХ Al ₂ O ₃ И SiC Неустроев И.Д., Цымбалюк А.А., Комлев А.Е., Судаленко Я.И.....	185
УПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА КАК ОСНОВА СЕНСОРОВ ДЛЯ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Павлова А.А., Малеева К.А., Москаленко И.В., Ахундзянова А.О., Смирнов Е.А.....	186
ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНО-ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР Солдатова Д.А., Дель Карпио Роча А., Поволоцкий А.В., Соколов И.А.	187
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛЕСЕСКВИОКСАНОВ Полетаев К.А., Глебова И.Б., Иванова А.Г., Шилова О.А.	188
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА SnO ₂ И ЕГО АПРОБАЦИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕЦЕПТОРНОГО КОМПОНЕНТА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ Соломатов И.А., Фисенко Н.А., Симоненко Н.П., Мокрушин А.С., Симоненко Т.Л., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Е.П. .	189
СПЕЦИАЛЬНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ Сумский А.В., Дринберг А.С.....	190
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРУЕМЫХ МЕДНЫХ НАНОПРОВОЛОК Топалова Я.Р., Симоненко Н.П., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Т.Л., Арсенов П.В., Симоненко Е.П.	191
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ САМОПОЛИРУЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО ЛАКА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕЗИНАТАМИ БИОГЕННЫХ МЕТАЛЛОВ Хамидулин Я.А., Вошиков В.И., Соколов Г.С., Шилова О.А.	192
РАСЧЕТ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО РЕЖИМА ПРОДВИЖЕНИЯ ФРОНТА ШЕЙКИ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ Чеврычкина А.А., Корженевский А.Л.	193
СИНТЕЗ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
МАГНИТО-РЕЛАКСОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА GD/EU-СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ Васильев В.А., Довженко А.П., Корнев Т.А., Заиров Р.Р.	197
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АДИПИНАТОУРАНИЛАТА ГУАНИДИНИЯ Гнедов А.А., Кондрашкин С.В., Григорьев М.С., Пушкин Д.В.	198
СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНО-СВЯЗАННОГО КАРКАСА В СТРУКТУРАХ ДЕКАГИДРАТОВ КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФАТА И СЕЛЕНАТА АММОНИЯ С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ Дорогов Д.А., Чаркин Д.О., Лысенко К.А.	198
СИНТЕЗ 1-АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРА(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНА И ПРОСТЕЙШИХ АМИНОКИСЛОТ Королёнок К.А., Лёзов Д.В.	199
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ Лыткина Д.Н., Садыков Р.Т., Курзина И.А.	200
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ MA _x MEA _{1-x} PB ₃ Овезов М.К., Рябко А.А., Тучковский А.К., Врублевский И.А., Максимов А.И., Мошников В.А.	202
ИЗОРЕТИКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ С ГИБКИМИ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЛИНКЕРАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Пузырьков А.А., Селютин А.А., Пенькова А.В.	203
2D КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАКИС-АЦИЛПИРАЗОЛОНАТОВ СЕРЕБРА И ЛАНТАНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЦИСТЕИН Семешкина Д.Д., Белоусов Ю.А.	204

АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНЫ НА ОСНОВЕ БИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-АМИНО-ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-МЕТАНА Титова С.П., Лёзов Д.В.	205
НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ $ВАХ_2 - ВА(SCN)_2 - H_2O$ Хасанов К.А., Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Аксенов С.М.	206
НОВЫЕ СТЕКЛООБРАЗНЫЕ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ	
МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ИК СВЕТИОДИОДАХ Баршенин А.К., Мелконян П.С., Клинков В.А., Семенча А.В.	211
СЕЛЕКТИВНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЕЕ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ Благин Р.Д., Суханов М.В.	211
ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА БАРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Кузьмина К.А., Кудрявцева А.С., Саетова Н.С., Кузьмин А.В.	213
ОПИСАНИЕ ПОЛИЩЕЛОЧНОГО ЭФФЕКТА В СТЕКЛАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ МИКРОНЕОДНОРОДНОГО СТРОЕНИЯ СТЕКЛА Добош А.Ю., Соколов И.А.	213
СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТЕЙ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ Дубовцев Д.Ю., Вепрева А.И., Саетова Н.С., Кузьмин А.В.	215
ВЛИЯНИЕ SiO_2 НА СВОЙСТВА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И СТРУКТУРУ СТЕКЛООБРАЗНОЙ СИСТЕМЫ $Ag_2O-Al_2O_3-P_2O_5$ Дыбин Н.А., Фарзиев Т.В., Марков В.А.	216
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ SiO_2/V_2O_5 НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $BaO-CaO-SiO_2-Al_2O_3-V_2O_5$ Жигачев А.О., Алексеева М.А., Бредихин С.И., Зверькова И.И., Саетова Н.С.	218
ПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНОВ МЕДИ(+2) В СТЕКЛЕ $(TeO_2)_{0.78}(WO_3)_{0.22}$ Краснов М.В., Замятин О.А., Носов З.К.	219
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИКВИРОВАВШИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ Лаврова М.К., Конон М.Ю.	220
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СТЕКЛОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ Машанов А.А., Дармаев М.В., Лупсанов С.Б.	221
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ Лушанкин Я.П., Цыганова Т.А., Мякин С.В., Куриленко Л.Н., Анфимова И.Н., Дроздова И.А.	222
ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ И СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $TeO_2 - ZnO - WO_3$ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Носов З.К., Замятин О.А., Краснов М.В., Федотова И.Г.	224
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ Седегова Т.Ю., Клинков В.А., Арчелков В.Б.	224
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $TeO_2 - ZnO - MoO_3 - WO_3$ Федотова И.Г., Замятин О.А., Носов З.К.	225
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕКУРСОРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОВ $CsPbBr_3$ В СТЕКЛЕ Харисова Р.Д., Миронов Л.Ю., Бабкина А.Н., Кузьменко Н.К., Зырянова К.С.	226
МИГРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ Бочагина Е.В., Полякова В.В., Соколов И.А., Ярошенко И.С.	227
ФИЗИКОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ	
НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ ПРИРОДНЫХ МОЛИБДАТОВ УРАНА Агапова А.В., Назарчук Е.В.	231

ЭВОЛЮЦИЯ СИНГЕНИТА, ГЁРГЕИТА И ПОЛИГАЛИТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ Байкина А.С., Борисов А.С., Задоя А.И., Фирсова В.А., Сийдра О.И.	232
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИХРОМАТОВ(VI) С ЛИНЕЙНЫМИ $[Cr_nO_{3n+1}]^{2-}$ ГРУППАМИ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ ($C_5H_{14}N_2$) Cr_2O_7 И ($C_5H_{14}N_2$) Cr_3O_{10} Вайтиева Ю.А., Иванов С.А., Дмитриев Д.Н., Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Банару А.М., Аксенов С.М.	232
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЧЕШУЙЧАТЫХ ГРАФИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ Кочергина А.В., Данилова М.В., Султанов А.А., Щербань М.Г., Ведерников А.А.	234
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛИЕВЫХ ГРАНАТОВ ИТТРИЯ И НЕОДИМА: ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ Григорьев А.В., Шугуров С.М.	236
БОРАТЫ $BaVi_2V_2O_7:REE^{3+}$ ($REE = Eu, Sm, Tb, Tm$): КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Демина С.В., Шаблинский А.П., Бубнова Р.С., Поволоцкий А.В., Филатов С.К.	237
СУЛЬФАТЫ $Rb_2(SO_4)$, $Rb_2Ca_2(SO_4)_3$: ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ Демина С.В., Шаблинский А.П., Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К.	237
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО СЕМЕЙСТВА ОКСОГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $Pb_8O_7X_2$ ($X = Cl, Br, I$) Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Олендер Л.А., Сийдра О.И., Аксенов С.М.	238
ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТОВ В СИСТЕМАХ $Ln_2O_3-CaO-V_2O_5$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$) Сизов Г.С., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К.	239
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ СИЛИКАТОВ $LiMSiO_4$ ($M = Yb, Lu$) Соколова М.Д., Васильев Г.В., Денисова Л.Т.	240
АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ $CuAAC$ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В 3D-ПЕЧАТИ Баканов К.К., Ардабьевская С.Н., Безлепкина К.А., Клокова К.С., Крупнин А.Е., Бузин А.И., Ханин Д.А., Костров С.А., Бакиров А.В., Дроздов Ф.В., Чвалун С.Н., Музафаров А.М., Крамаренко Е.Ю., Миленин С.А.	245
3D-ПЕЧАТЬ ОКСИДНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ СУСПЕНЗИЯМИ ТЕХНОЛОГИЕЙ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СВЕТОМ (DLP) Бутузов А.В., Лебедева Ю.Е., Серкова Е.А., Семина А.В., Турченко М.В.	245
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА Vi_3NbTiO_9 Беклемышев В.Е., Магомедова А.Г., Оруджев Ф.Ф., Зверева И.А.	247
РОБОТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА С ТЕХНИЧЕСКИМ ЗРЕНИЕМ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЛЕГКОПЛАВКОГО СТЕКЛА Вибе Д.В., Семенча А.В., Мелконян П.С., Клинков В.А.	248
МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА Деримедведь Д.К., Мареев Е.И., Михалев П.А., Минаев Н.В.	249
НЕОДНОРОДНОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ АДДИТИВНО ИЗГОТОВЛЕННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Исхакова П.В., Баранникова С.А.	250
ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЁРДОСТИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Nb-Al В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ Ишков А.Д., Осипов Д.А.	252
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Куропятник А.М., Балабанов С.В.	253
КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ Ga И ЕГО СПЛАВОВ ДЛЯ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ Маландина М.М., Фальчевская А.Ф., Филиппова Т.С.	254

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ Назарова А.А., Моногаров К.А., Пронькин Д.К., Пивкина А.Н.....	255
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФИДСТОКОВ НАПОЛНЕННЫХ БИМОДАЛЬНЫМ ПОРОШКОМ 316L Рюмин Е.Е., Сагун А.И., Криницын М.Г., Лернер М.И.	256
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ Самадов А.Р., Неупокоев А.И., Минич Я.А., Зверева И.А.	258
СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКОЛ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА Северенков И.А., Алексеев М.К., Зайчук Т.В., Спиридонов Ю.А.	259
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ BaSO ₄ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ 3D-ПЕЧАТИ Сергеев А.М., Ермакова Л.В., Соколов П.С.	260
ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЛИТЬЕВЫХ ШЛИКЕРОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЭКСТРУЗИИ Солдатов А.А.	262
ПРОЕКЦИОННАЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКАЯ 3D ПЕЧАТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ: РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО И СПЕКАНИЯ Темиргалиев А.И., Верхошанский Я.Ю., Ткачев Д.А.	262
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИИ 3D-ПЕЧАТИ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАН-АКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ Титова С.И., Возняковский А.А.	264
3D-ПЕЧАТЬ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Бутузов А.В., Чайникова А.С., Светогоров К.И., Серкова Е.А., Мазалов П.Б., Неруш С.В.	266
АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ Усов Д.А., Мезенцев С.И., Кутузова Н.В.	267
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ Эльшербин С.М.Э., Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А.	268
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	271

Пленарные доклады

ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ

Ведищева Н.М.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
ionatali386@gmail.com

В известных по литературе моделях стекло рассматривается как механическая смесь структурных единиц, которые входят в состав стеклообразующей сетки (борокислородные треугольники и тетраэдры, кремнийкислородные тетраэдры и т.д.). При этом присутствие в стеклах металл-кислородных полиэдров не принимается во внимание. Это приводит к нарушению законов действующих масс и баланса масс, что маскируется использованием в моделях подгоночных параметров, не имеющих физического смысла. В результате такие модели не обладают предсказательной способностью, имеют узкую область применения и нередко не позволяют правильно рассчитать ни структуру стекол, ни их свойства. Это относится, например, к топологической модели при ее использовании для определения содержания борокислородных тетраэдров и температуры стеклования стекол системы $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [1].

Альтернативой структурным моделям является разработанная в 1990-ых годах в ИХС концепция химического строения стекол, которая базируется на строгой термодинамической модели ассоциированных растворов. Этот подход применим к однофазным системам, образованным компонентами (оксидами) с разной химической природой. Стекла рассматриваются как суперпозиция химических группировок, возникших в результате взаимодействия оксидных компонентов. Предполагается, что стехиометрия группировок аналогична стехиометрии кристаллических соединений, существующих в рассматриваемой системе. Структурное подобие химических группировок и кристаллов также предполагается, по крайней мере, на уровне соотношения базовых структурных единиц. Оба допущения обеспечивают соблюдение принципа минимальной энергии системы. Математический аппарат этой модели [2] позволяет определить равновесные концентрации всех присутствующих в стеклах химических группировок, что является основой для расчета их свойств и структуры. Все расчеты являются строгими и не требуют использования подгоночных параметров. Эта модель не имеет аналогов.

Далее показано как концепция химического строения применена для выработки количественного критерия, позволяющего оценивать склонность к ликвации стекол системы $\text{Na}_2\text{O}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Известно, что в этой системе существуют боросиликатные соединения, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (данбурит) и $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ (ридмерджнерит). Следовательно, в стеклах существуют такие же группировки, которые химически связывают боратную и силикатную подсетки. Это подтверждается методом ЯМР, который указывает на присутствие в структуре стекол четырехчленных боросиликатных колец, которые вносятся указанными трехкомпонентными группировками.

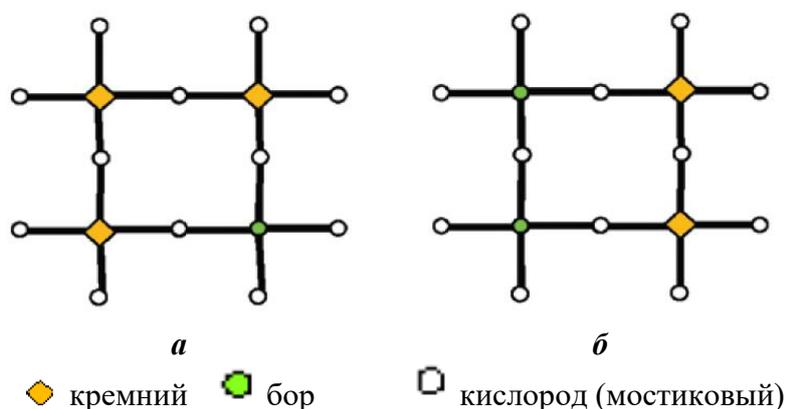


Рис. 1. Боросиликатные кольца, связывающие боратную и силикатную подсетки: ридмерджнеритовое (а) и данбуритовое (б)

На рисунке 2 область ликвации в рассматриваемой системе совмещена с областью рассчитанного суммарного содержания в стеклах ридмерджнеритовых и данбуритовых колец, которое изображено концентрическими кругами. Цифры около них показывают содержание колец в процентах. Видно, что стекла, содержащие менее 15% боросиликатных колец, склонны к ликвации.

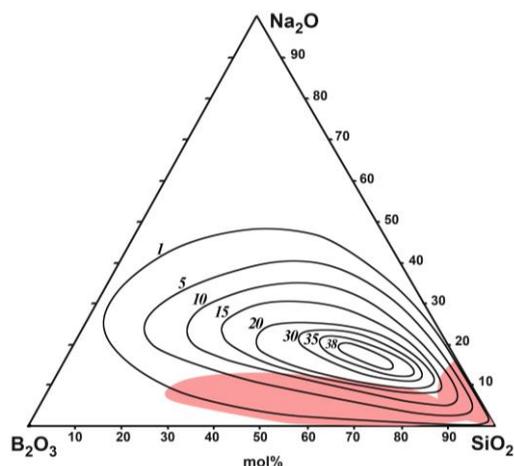


Рис. 2. Область ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и рассчитанное суммарное содержание в стеклах боросиликатных колец

1. Vedishcheva N.M., Polyakova I.G., Wright A.C. Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach. // Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B. 2014. V. 55. N6. P. 225–236.
2. Vedishcheva N.M., Wright A.C. Glass. Selected Properties and Crystallization. Berlin/Boston: De Gruyter. 2014. 370p.

Работа выполнена в рамках Госзадания по проекту 10210505010676 6-1.4.3 (No. 0097-2022-0003).

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ РАЗНООБРАЗИЕ ТЕХНОГЕННЫХ МИНЕРАЛОВ

Золотарев А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

a.zolotarev@spbu.ru

Техногенные минералы (или минералоподобные техногенные фазы) — это соединения, которые образуются в отвалах горнодобывающих и обогатительных производств, т.е. образование которых связано с антропогенным фактором напрямую или опосредованно, или, другими словами, которые формируются в условиях техногенеза. Сюда же можно отнести образование фаз (в том числе новых) в результате техногенных аварий, катастроф, и иной не направленной непосредственно на получение соединений деятельности человека.

Одним из ярких примеров объектов техногенеза являются горелые отвалы Челябинского угольного бассейна (ЧУБ) [1]. Фазаобразование на горелых отвалах ЧУБ характеризуется разными температурными режимами (вплоть до необычайно высоких температур), различными окислительно-восстановительными условиями, высокой ролью газовой составляющей, что в итоге приводит к широкому разнообразию обнаруженных там минералоподобных фаз (в том числе метастабильных полиморфных модификаций) и уникальности условий их образования. Дополнительным фактором, влияющим на фазаобразование в пределах горелых отвалов, являются разноразмерные различные по составу фрагменты исходных вмещающих пород (гетерогенные отвальные массы). За время изучения горелых отвалов ЧУБ было описано порядка 250 различных минералоподобных соединений, причем около 50 из них были уникальными (не имели аналогов среди минералов) на момент первого описания. Восемь фаз из горелых отвалов ЧУБ в свое время были утверждены в качестве действительных минеральных видов [1]. Позднее такие фазы перестали утверждать в качестве минеральных видов, ввиду их техногенного происхождения. При этом стоит отметить, что многие фазы, впервые описанные в угольных отвалах, впоследствии были обнаружены в полностью природных обстановках и утверждены как новые минеральные виды. Сегодня в соответствии с текущими рекомендациями комиссии по новым минералам, вновь образованные фазы, найденные в горелых угольных отвалах, снова могут рассматриваться как действительные минеральные виды, если имеются доказательства того, что возгорание (приводящие к образованию этих фаз) имело природный характер [2].

На основе наших исследований в докладе будет сделан обзор кристаллохимического разнообразия техногенных минералов из горелых отвалов ЧУБ, в том числе: (1) сульфатов, которые наряду с (2) силикатами являются наиболее распространенными фазами в пределах горелых отвалов ЧУБ, в том числе уникальных Са-хлорсиликатов «альбовита» $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ [3], и «ритмита» [4],

$\text{Ca}_{29}(\text{SiO}_4)_8\text{Cl}_{26}$, не имеющих аналогов среди минералов; (3) окисульфидных фаз, в том числе уникальной фазы «овчинниковита», $\text{Ca}_4\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_6\text{S}_4$ [5]; (4) аммоний-содержащих фаз, образующихся в так называемую "псевдофумарольную" стадию или в результате гипергенных процессов и некоторых других фаз.

Изучение техногенных минералоподобных фаз представляется весьма важным с точки зрения получения новой информации об особенностях кристаллизации фаз в уникальных условиях техногенеза. Кроме того, подобные обстановки образования фаз как отвалы угольных бассейнов могут быть источниками новых (ранее неизвестных) минералоподобных фаз.

1. Чесноков Б.В., Щербакова Е.П., Нишанбаев Т.П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. УрО РАН: Миасс, 2008, 139 с.

2. Parafiniuk J., Hatert F. New IMA CNMNC guidelines on combustion products from burning coal dumps // Eur. J. Mineral. 2020. V. 32. P. 215-217.

3. Brazhnikova A.S. et al. $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ —An Anthropogenic Phase from Burnt Mine Dumps of the Chelyabinsk Coal Basin: Crystal Structure Refinement, Spectroscopic Study and Thermal Evolution // Minerals. 2023. V. 13(5). 668.

4. Avdontceva et al. 'Rhythmite', $\text{Ca}_{29}(\text{SiO}_4)_8\text{Cl}_{26}$, an Anthropogenic Phase from the Chelyabinsk Coal Basin (Ural, Russia) with a Complex Modular Structure Related to α - $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ('Albovite'): Crystal Structure, Raman Spectra, and Thermal Expansion // Minerals. 2024. V. 14(10). 1048.

5. Zolotarev A.A. et. al. Burned Coal Dumps as a Source of New Compounds: The Novel Mixed-Valent Iron Oxysulfide $\text{Ca}_4\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_6\text{S}_4$ from the Chelyabinsk Coal Basin, South Ural // ACS Earth and Space Chemistry. 2024. V. 8(7). P. 1429-1439.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-27-00147).

Исследования проведены с использованием оборудования РЦ «РДМИ» и «Геомодель» Научного парка СПбГУ.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОТЭ

Кузьмин А.В.

Вятский государственный университет, Киров, Россия

h2@vyatsu.ru

Важнейшей задачей настоящего времени является переход к новым высокоэффективным технологиям генерации электроэнергии. Энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) могут занять широкий сегмент рынка производства электроэнергии в области стационарных и мобильных применений гражданского и специального назначения благодаря своей высокой эффективности, экологичности, низкому уровню шума и потенциальной гибкости в использовании различных видов топлива. Использование таких устройств делает возможным переход от традиционной системы энергоснабжения к концепции распределенной энергетики, когда электрогенераторы располагаются непосредственно на местах потребления.

Возможность организации конкурентоспособного отечественного производства эффективных и надежных энергоустановок на основе ТОТЭ напрямую зависит от наличия функциональных материалов с необходимыми свойствами и доступных технологий их изготовления, позволяющих обеспечить их высокие удельные характеристики, длительный ресурс работы и приемлемую рыночную стоимость.

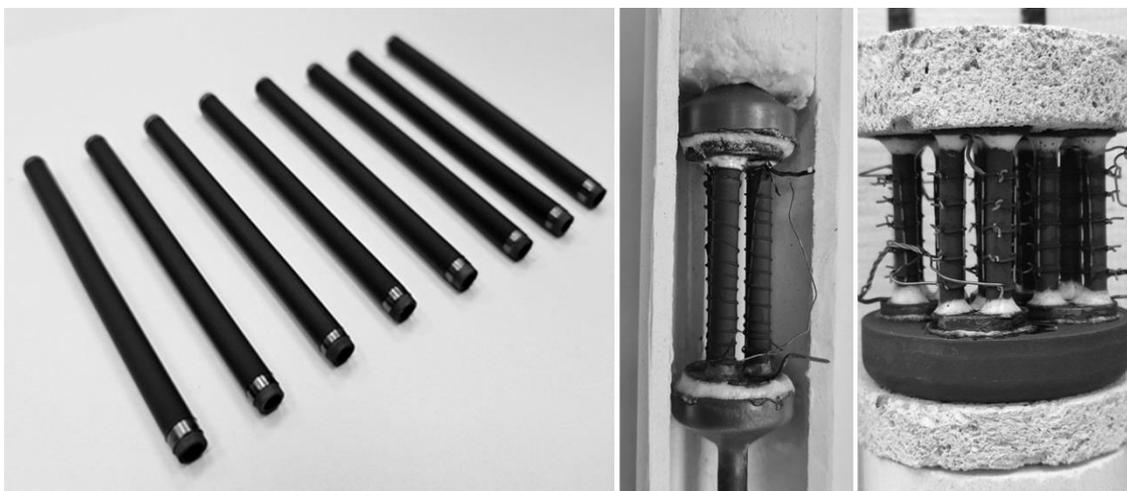


Рис. 1. Экспериментальные образцы трубчатых ТОТЭ

В настоящем докладе представлены разработки сотрудников Института химии и экологии ВятГУ в области создания новых материалов и технологий, необходимых для организации серийного производства электрохимических генераторов на основе ТОТЭ: материалов электролита и электродов, стеклогерметиков и интерконнекторов для герметизации и электрической коммутации единичных элементов в батарее, технологий формирования единичных топливных элементов и изготовления батарей ТОТЭ. Рассмотрены основные факторы, лимитирующие высокую производительность и длительный срок службы таких устройств, а также качество, технологичность и себестоимость их изготовления.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030», гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051) и центра Национальной технологической инициативы «Водород как основа низкоуглеродной экономики».

ИЗМЕРЕНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Лысков Н.В.

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия
lyskov@icp.ac.ru*

Фундаментальные исследования новых функциональных материалов являются ключевым этапом на пути их дальнейшего практического внедрения в реальные устройства. В настоящее время одним из весьма востребованных классов материалов являются керамические материалы, обладающие электропроводящими свойствами. Изучение таких материалов тесно связано с их использованием для создания различных типов электрохимических устройств, в частности систем генерации энергии. Особую нишу в данной области занимает изучение высокотемпературных электрохимических свойств керамических материалов, обладающих быстрым ионным и/или электронным транспортом, что включает исследование ионной и электронной проводимости, ионных чисел переноса, вольтамперных характеристик, а также величин поляризационного сопротивления границы электрод/электролит.

В рамках представленного доклада будут рассмотрены следующие аспекты, связанные с изучением высокотемпературных электротранспортных характеристик твердотельных электрохимических систем:

- особенности подготовки керамических образцов для высокотемпературных измерений;
- основные схемы организации электродов на образцах и их коммутация с измерительным оборудованием;
- конструкция измерительных ячеек;
- примеры измерения проводимости твердых электролитов, поляризационного сопротивления электродных материалов и вольтамперных характеристик твердооксидных топливных элементов планарной и трубчатых конструкций;
- особенности современного электрохимического оборудования для проведения электрохимических исследований зарубежного и отечественного производства.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4).

НАНОАРХИТЕКТОНИКА И НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ОТ ЭЛЕКТРОНИКИ ДО МЕДИЦИНЫ

Муратова Е.Н., Мошников В.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
sokokolovaeknik@yandex.ru*

Одной из актуальных проблем создания биоинтерфейсов сегодня является обеспечение безопасности, комфорта и экономической эффективности человека на всех уровнях его жизнедеятельности. Стремительная интеллектуализация технических систем сложной архитектуры (системы IoP (Internet of People) и др.) [1-2] и многократное увеличение числа их компонентов

невозможны без адекватных энергетических решений. Современные тенденции развития технологий во многом основываются на этом.

В настоящее время наноструктурированные материалы имеют широкий спектр применения. Основной научно-технологический прорыв в наномасштабе является использование новых, ранее неизвестных свойств и функциональности материальных систем при переходе в наномасштаб, определяемых особенностями процессов переноса и распределения зарядов, энергии, массы и информации при наноструктурировании.

Применительно к индустрии наносистем формально определены границы геометрического фактора по отношению к появлению новых свойств, не присущих макро- и микросистемам, от единиц до 100 нм. Многие из отличающихся свойств наноматериалов по отношению к объемным материалам того же химического состава обусловлены эффектами многократного увеличения поверхностной доли нанозерен и нанокластеров [1]. С этим связаны новые свойства многих структурных и неорганических наноматериалов.

Области применения наноструктур постоянно расширяются. Новые устройства требуют разработки новых материалов с функциональными интерфейсами. В данной работе обсуждаются современные наноматериалы [1], такие как гибридные наноструктуры, иерархические и пористые материалы, а также методы их изготовления.

Целью доклада является представление современного состояния и перспектив развития конформной микро- и наноэлектроники, включающей широкий спектр инновационных наноустройств и миниатюрных распределенных систем на их основе. Основное внимание уделено одному из современных материалов наноархитектоники – пористому анодному оксиду алюминия (ПАОА) [2]. Рассмотрены особенности формирования наноразмерных слоев и мембран на его основе методом электрохимического анодирования. Представлены результаты исследования ключевых характеристик и свойств данного материала. Продемонстрирован ряд возможных областей применения структур на основе пористого оксида алюминия, в том числе в востребованных устройствах нового поколения.

Особое внимание уделяется возможностям применения ПАОА в области биомедицины [4]. Рассмотрены такие устройства как лаборатория на чипе и липосомальный экстрактер, в которых одним из ключевых элементов являются мембраны на основе ПАОА.

Дополнительно подняты вопросы в области фотовольтаики, которой до недавнего времени отводилась ведущая роль в развитии гибкой гибридной наноэнергетики [5]. Показано как наноструктурированные решения используются и при развитии водородной энергетики и в солнечных элементах [2, 5], которая является одним из быстрорастущих направлений «зеленой энергетики». Представлены особенности формирования достоинства и недостатки солнечных элементов на основе перовскитоподобных структур. Рассмотрены пути решения существующих проблем в данном направлении.

Влияние нанотехнологий на жизнь становится всеобщим, меняя экономику и затрагивая все аспекты жизни, труда и общественных отношений. С помощью нанотехнологий мы можем экономить время, получать больше преимуществ по более низкой цене и постоянно повышать уровень и качество жизни.

1. Алешин А.Н. и др.. Наночастицы, наносистемы и их применение. Сенсорика, энергетика, диагностика / Под. ред. В.А. Мошникова, А.И. Максимова. СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2020. 273с

2. Александрова О.А. и др. Наночастицы, наносистемы и их применение. Альтернативная энергетика: учеб. пособие / Под. ред. В.А. Мошникова, Е.Н. Муратовой. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. 112 с.

3. Muratova E.N., et.al. The Influence of the Structural Parameters of Nanoporous Alumina Matrices on Optical Properties // Metals. 2024. V.14, P.651.

4. Spivak Yu.M., et.al. Porous Aluminum Oxide for Medical Applications Including Targeted Drug Delivery // Nanobiotechnology Reports. 2023. Vol. 18, Suppl. 1, P. S37–S47

5. Moshnikov V., et.al. Controlled Crystallization of Hybrid Perovskite Films from Solution Using Prepared Crystal Centers // Crystals. 2024. V. 14(4). P.376

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 23-42-10029 от 20.12.2022, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/>).

АМИЛОИДЫ И ПРИОНЫ: СТРУКТУРА, ФУНКЦИИ И ПАТОГЕНЕЗ

Нижников А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной микробиологии,
Санкт-Петербург, Россия
ant.nizhnikov@gmail.com

Амилоидами называют белковые агрегаты с особой упорядоченной структурой, обладающие уникальными физико-химическими свойствами. Формирование патологических амилоидных агрегатов связано с развитием десятков неизлечимых заболеваний, включая такие распространенные как болезнь Альцгеймера и диабет II типа. Другая группа амилоидов, называемых функциональными, напротив, необходима для выполнения жизненно-важных биологических процессов у представителей всех трех доменов живого мира: архей, бактерий и эукариот. Так, недавно функциональные амилоиды были обнаружены у растений, у которых эти белковые агрегаты образуются при запасании белков в семенах, являющихся важным компонентом рациона питания человека. Прионы – это инфекционные белки, способные в одних и тех же условиях существовать в двух и более конформациях, как минимум одна из которых обладает инфекционными свойствами. Большинство прионов образуют амилоидные агрегаты и связаны с патогенезом, однако известны функциональные прионы и прионы, не образующие амилоидных агрегатов. Особую актуальность в последнее время приобретают вопросы взаимодействия амилоидов и их функциональных и патологических последствий. Так, микробиом человека продуцирует множество разнообразных амилоидов, часть из которых способна влиять на амилоидогенез белков человека, что потенциально может опосредовать развитие нейродегенеративных заболеваний.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в соответствии с соглашением № 075-15-2022-320 от 20 апреля 2022 года о предоставлении гранта в форме субсидий из федерального бюджета Российской Федерации. Грант предоставлен на государственную поддержку создания и развития Научного центра мирового уровня «Агротехнологии будущего».

ПОЛИЭДРЫ ВОРОНОГО-ДИРИХЛЕ – ОТ СТРУКТУРЫ К СВОЙСТВАМ

Пушкин Д.В., Сережкин В.Н.

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия
pushkin.dv@ssau.ru

Продемонстрированы возможности стереоатомной модели структуры кристаллов, основывающейся на характеристиках полиэдров Вороного-Дирихле, для анализа взаимосвязи состава, структуры и свойств кристаллических веществ.

На примере соединений, содержащих атомы ^{121}Sb и ^{209}Bi в окружении атомов галогенов или халькогенов показано, что параметры полиэдров Вороного-Дирихле коррелируют с величинами констант квадрупольной связи, определяемых из спектров ядерного квадрупольного резонанса, что позволяет использовать данные рентгеноструктурного эксперимента для количественной интерпретации спектров ЯКР.

Показано, что характеристики полиэдров 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.

Установлено существование линейных зависимостей энтальпии сублимации или дифференциальной молярной теплоты адсорбции и характеристик молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле. Показано, что использование параметров молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле открывает возможность расчета энтальпии сублимации и дифференциальной молярной теплоты адсорбции веществ исключительно на основе кристаллоструктурных данных.

Проанализированы межатомные взаимодействия для двух высокополиморфных химических соединений. В качестве примеров рассмотрены антипсихотические вещества арипипразол (APZ, 7-[4-[4-(2,3-дихлорфенил)-1-пиперазинил]бутокси]-3,4-дигидро-2(1H)-хинолинон), который используется в качестве антидепрессанта и атипичного антипсихотического средства, а также

вещество с тривиальным названием ROY (5-метил-2-[(2-нитрофенил)-амино]-3-тиофенкарбонитрил), являющееся прекурсором для производства антипсихотического препарата – оланзапина. Было показано, что каждая полиморфная модификация обладает уникальной системой межатомных взаимодействий, отличной от таковой в других имеющихся модификациях. Также были установлены некоторые корреляции между особенностями межатомных взаимодействий с одной стороны, и проявляемыми макро свойствами с другой стороны.

УПРАВЛЕНИЕ КОМАНДНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НА ФОНЕ ВЛИЯНИЯ НЕФОРМАЛЬНЫХ СЕТЕЙ

Хованский А.О.

ФГУП «ВНИИ Метрологии им. Д.И. Менделеева», Санкт-Петербург, Россия

a.o.khovanskiy@vniim.ru

В настоящий момент любая российская организация сталкивается с проявлениями кризисности, берущей начало от ошибок стратегического выбора путей экономического развития, и слабости механизмов развития культуры допривала образовательных систем, и кризиса элит. При этом, задачи овладения управлением командами стабильно выходят на первый план и их актуальность будет только увеличиваться. Среди важнейших тем будут управление образованием и ментальными моделями сотрудниками, а также управление персоналом в условиях повышения субъектности.

Рассматривая команды, как устойчивые группы, как компоненты организации важно учитывать, как формальную, так и неформальную стороны организации и, соответственно, формальные и неформальные группы.

Неформальная организация определяется моделями поведения и взаимодействия, происходящими из личных, а не официальных отношений. При этом под неформальными отношениями нужно понимать совокупность действий, норм и убеждений, а также сформированная в организации сеть социальных связей, типов членства и коммуникации, которые сложились при формальных структурах, регулярно совершаются в рамках организации, но не конкретизированы ими, и которые с точки зрения динамики развития организации являются показателем неспособности формальной структуры регулировать происходящие процессы [1].



Рис. 1. Взаимовлияние формального руководителя организации на цели и динамику неформальную группу и обратное влияние на целеполагание и корпоративную культуру организации

Понимая под формальной группой объединение людей внутри организации, создаваемое по решению руководства для выполнения определённых производственных или управленческих функций, а под неформальной группой объединение людей, возникающее вследствие принципиальной неполноты формальных групп, всё общение в организационном поле должно быть представлено как сеть взаимоотношений, т.е. совокупность межличностных связей и взаимодействий между сотрудниками, которые возникают естественным образом, вне рамок официальной структуры управления и организационной иерархии.

На сегодняшний день в любой организации существуют несколько типов неформальных сетей, которые являются ключевыми факторами, объясняющими и поддерживающими ключевые рыночные компетенции организаций. Это адаптивность, идентичность, конкурентоспособность и т.п.

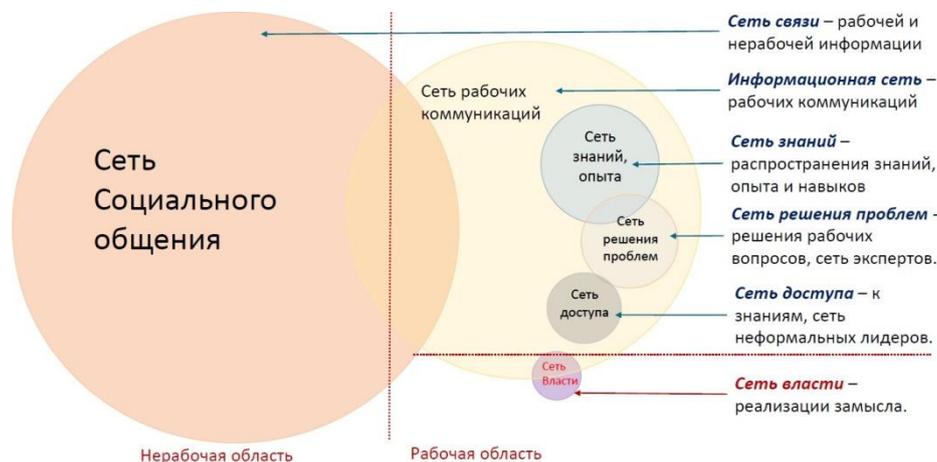


Рис. 2. Неформальные сети сотрудников, пронизывающие организационное поле любого предприятия

Каждый тип сети может быть оценён по набору критериев, таких как характеристики движения информации и общения, целям участия, структуре и составу сети, типу лидерства. Тип и степень развития неформальной структуры в организации соответствуют стратегии поведения (лидерства) руководителя, степени остроты конфликтов в управляющей группе, особенностям организационного устройства предприятия, и могут быть с высокой долей точности определены и соотнесены между собой.

Управление неформальными сетями организации является ключом к обеспечению всесторонней устойчивости организации и корпоративного управления, повышению организационной адаптивности, способности быстро мобилизовать ресурсы, реагировать на внешние и внутренние вызовы, оптимизации коммуникационных потоков и росту скорости и качества информационного обмена внутри организации, стимулированию инновационной активности и рост креативных инициатив, укреплению организационной идентичности корпоративной культуры и вовлечённости персонала.

При этом организационная культура организации не только формирует рамки, но и играет ключевую роль в формировании и развитии неформальной структуры, поскольку в ней подчёркивается взаимодействие на уровне ценности, нормы, коммуникации, поддержки креативности, взаимодействия, устойчивости к изменениям, типа лидерства.

1. Сторожук А.Ю. Неформальные отношения в структуре современной российской организации: дисс. ... канд. социол. наук: 22.00.08 / Сторожук Андрей Юрьевич. Волгоград, 2009. – 144 с.

ФАЗОВЫЕ НАНОНЕОДНОРОДНОСТИ В ОКСИДНЫХ СТЕКЛАХ, ИЛИ КАК ИСПОЛЬЗОВАТЬ ДЕФЕКТЫ ВО БЛАГО

Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
shakhgildian.g.i@muctr.ru

Фазовые нанонеоднородности существенно влияют на свойства стеклообразной матрицы и важны для разработки оптических материалов с уникальными характеристиками. Их контролируемое формирование открывает новые возможности, хотя полное описание типологии и методов всё ещё отсутствует [1].

I. Явление стабильной и метастабильной ликвации в стеклообразующих оксидных системах, известное многие десятилетия, всегда привлекало внимание как объект исследований, предшествующий возникновению других функциональных фазовых неоднородностей (в виде нано- и микрокристаллов или нанопор). Современные исследования показывают, что ликвация сама по себе может приводить к формированию фазовых неоднородностей, влияющих на свойства оптических материалов. Например, в работах [2-3] продемонстрировано значительное повышение механических свойств (предел прочности, микротвердость и др.) оптически прозрачных стекол благодаря термоиндуцированному формированию ликвационной структуры. Аморфные фазовые нанонеоднородности, сформированные в стеклах систем $Me_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ ($Me=Li, Na, K$), $K_2O-TiO_2-P_2O_5$ и других, придают оптическим материалам нелинейно-оптические свойства, проявляющиеся в

генерации второй гармоники [4-6], а в работе [7] показано, что слабая квадратичная оптическая нелинейность вообще характерна для стекол, ликвировавших в наномасштабе. Инициирование ликвации в стеклах системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавками $AuCl_3$ позволяет управлять положением полосы локализованного плазмонного резонанса формирующихся наночастиц золота, обеспечивая сдвиг максимума полосы в диапазоне до 1000 нм [8]. Этот эффект достигается за счет локализации наночастиц в ликвационных областях, изменяющих характер поведения поверхностных плазмонов в наночастицах золота и способствующих уширению спектра плазмонного резонанса.

II. Нанокристаллы являются ключевым методом создания функциональных нанонеоднородностей. Ситалловая технология формирует нанокристаллы диэлектриков, полупроводников или металлов [9]. Добавки Al_2O_3 в галлиево-германосиликатное стекло усиливают формирование нанокристаллов $\gamma-Ga_2O_3$, увеличивая интенсивность люминесценции [10]. Катализаторы кристаллизации (TiO_2 , ZrO_2) регулируют коэффициент температурного расширения [11-12]. Лазерная запись создаёт кристаллические волноводы и нанокристаллы для фотонных структур и оптической памяти [13-17].

III. Пористость, обычно не свойственная стеклам, также может рассматриваться как функциональная фазовая нанонеоднородность, значительно влияющая на свойства оптических материалов. Формирование наночастиц серебра или золота в порах нанопористых силикатных стекол открывает возможность создания эффективных подложек для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния, используемой для детектирования сверхмалых концентраций веществ [20]. Осаждение ионов переходных металлов в порах позволяет при последующей температурной консолидации формировать оксидные стекла с высоким содержанием активаторов [21]. Нанопоры играют важную роль в задачах лазерной записи функциональных объектов: денсификация пористой структуры позволяет создавать волноводные архитектуры с высоким пространственным разрешением [22], а возможность быстрого и воспроизводимого формирования наноструктур с высокими значениями фазовой задержки делает пористое стекло перспективным кандидатом для записи и хранения данных [23].

Приведенные примеры демонстрируют перспективы использования фазовых нанонеоднородностей для создания новых оптических материалов с самыми различными сочетаниями свойств. При этом, несмотря на описанные потенциальные преимущества, стекла с фазовыми неоднородностями остаются сложным с технологической точки зрения объектом, противоречащим основам оптического материаловедения, требующим от материала максимально высокой степени однородности в макро-, мезо- и микромасштабе. Однако, неоднородности структуры в наномасштабе во многих случаях могут не влиять сколько-нибудь заметно на свойства оптического материала, привнося в него дополнительные функциональности. В этой связи опыт промышленного освоения прозрачных ситаллов на основе системы $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$, а также опыт промышленного производства фототерморелактивных стекол с нанокристаллами серебра, демонстрирует возможность масштабирования подходов к производству стекол, содержащих фазовые нанонеоднородности. Все более глубокое понимание процессов их формирования и разработка прецизионных методов инициирования и контроля их роста составляет одну из актуальных задач современного оптического материаловедения.

1. Kirchner K A. et al. Beyond the average: spatial and temporal fluctuations in oxide glass-forming systems // *Chem. Rev.* 123(4), 1774-1840 (2022).
2. Zhang Q. et al. Influence of phase separation microstructure on the mechanical properties of transparent modifier-free glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 595, 121806 (2022)
3. Santos G.G. et al. Residual stress versus microstructural effects on the strength and toughness of phase-separated $PbO-B_2O_3-Al_2O_3$ glasses // *J. Am. Ceram. Soc.* 106(1), 596-612 (2022).
4. Sigaev V.N. et al. On the nature of the second-order optical nonlinearity of nanoinhomogeneous glasses in the $Li_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ system // *J. Non-Cryst. Solids.* 306(3), 238-248 (2002).
5. Sigaev V.N. et al. Local crystallization of glasses in the $La_2O_3-B_2O_3-GeO_2$ system under laser irradiation *J. Non-Cryst. Solids.* 292(1-3), 59-69 (2001).
6. Sigaev V.N. et al. Nano-phased crystallisation of ferroelectrics from glasses in the $K_2O-TiO_2-P_2O_5$ and $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ systems // *Integr. Ferroelectr.* 61(1), 249-253 (2004).
7. Sigaev V.N. et al. On the nature of the second-order optical nonlinearity of nanoinhomogeneous glasses in the $Li_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ system // *J. Non-Cryst. Solids.* 306(3), 238-248 (2002).
8. Shakhgildyan G.Yu. et al. Ultra-broadband Plasmon Resonance in Gold Nanoparticles Precipitated in $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$ Glass // *Ceramics.* 7(2), 562-578 (2024).

9. Pan Q. et al. Nanocrystal-in-glass composite (NGC): A powerful pathway from nanocrystals to advanced optical materials // *Prog. Mater. Sci.* 130, 100998 (2022).
10. Golubev N.V. et al. Effects of Al₂O₃ addition on microstructure and luminescence of transparent germanosilicate glass-ceramics with incorporated spinel Ga-oxide nanocrystals // *Ceram. Int.* 49(2), 1657-1666 (2022).
11. Mitra I. ZERODUR: a glass-ceramic material enabling optical technologies // *Opt. Mater. Express.* 12(9), 3563-3576 (2022).
12. Naumov A.S. et al. Tuning the Coefficient of Thermal Expansion of Transparent Lithium Aluminosilicate Glass-Ceramics by a Two-Stage Heat Treatment // *Ceramics.* 7(1), 1-14 (2023).
13. Lipatiev A.S. et al. Growth of fresnoite single crystal tracks inside glass using femtosecond laser beam followed by heat treatment // *Cryst. Growth Des.* 17(9), 4670-4675 (2017).
14. Stone A. et al. Femtosecond laser-writing of 3D crystal architecture in glass: Growth dynamics and morphological control // *Mater. Des.* 146, 228-238 (2018).
15. Sun K. et al. Three-dimensional direct lithography of stable perovskite nanocrystals in glass // *Science.* 375(6578), 307-310 (2022).
16. Shimotsuma Y., et al. Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses // *PRL.* 91(24), 247405 (2003).
17. Fedotov S.S., et al. Multilevel data writing in nanoporous glass by a few femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* 108(7), (2016).
18. Shakhgildyan G.Yu. et al. Microstructure and optical properties of tracks with precipitated silver nanoparticles and clusters inscribed by the laser irradiation in phosphate glass // *Ceram. Int.* 47(10), 14320-14329 (2021).
19. Lipatiev A.S. et al. Effect of femtosecond irradiation on the luminescence of CsPbI₃ perovskite crystals in borogermanate glass *ACS Appl. Nano Mater.* 5(5), 6750-6756 (2022).
20. Pshenova A.S. et al. Luminescence enhancement and SERS by self-assembled plasmonic silver nanostructures in nanoporous glasses // *Plasmonics.* 14(1), 125-131 (2019).
21. Plastinin E.A. et al. Leaching behavior of glasses of the Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Cr₂O₃ system // *J. Non-Cryst. Solids.* 579, 121369 (2022).
22. Lijing Z. et al. Optical sensitivity of waveguides inscribed in nanoporous silicate framework // *Nanomaterials.* 11(1), 123 (2021).
23. Fedotov S.S. et al. Laser-induced cavities with a controllable shape in nanoporous glass // *Opt. Lett.* 45(19), 5424-5427 (2020).

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

СЕНСОР ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ БЛИЖНЕГО ИНФРАКРАСНОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ НВQ

Liangyue Cheng

Российский университет дружбы народов Им. Патриса Лумумбы (RUDN), Москва, Россия
1042225185@pfur.ru

Фтор – важный микроэлемент, который при умеренном потреблении полезен для здоровья зубов и костей, но чрезмерное или недостаточное его потребление может привести к таким проблемам со здоровьем, как флюороз, флюороз зубов, камни в мочевыводящих путях и опухоли. Сбросы промышленных сточных вод, содержащих фтор, представляют угрозу для экосистемы и здоровья человека, поэтому очень важно разработать высокоселективные и чувствительные фторидные зонды для обнаружения фтора [1,2]. 10-гидроксibenzo[h]хинолин (НВQ) обладает уникальными спектроскопическими свойствами, а его молекулярная структура содержит протонодонорное кольцо (гидроксильное кольцо), мезоциклическое кольцо и протонакцепторное кольцо (пиридиновое кольцо). Экспериментально установлено, что НВQ подвергается внутримолекулярному переносу протонов в возбужденном состоянии; в основном состоянии НВQ находится в энольной форме, а при фотовозбуждении в результате переноса протонов образуется кето-форма, излучающая оранжево-красную флуоресценцию [3]. Предыдущие исследования показали, что замена электронодонорных и электронопоглощающих групп по отдельности на протонодонорные и протонакцепторные кольца молекулы НВQ приводит к созданию чувствительных БИК-сенсоров. Для разработки БИК-флуоресцентных сенсоров, пригодных для применения *in vivo*, в данном исследовании были получены пять производных молекул НВQ на основе молекулярной основы НВQ путем введения электронодонорных и электронопоглощающих групп на протонодонорном и протонакцепторном кольцах. Они были названы 4NO₂-7NH₂-НВQ, 4CN-7NH₂-НВQ, 4F-7NH₂-НВQ, 4Cl-7NH₂-НВQ и 4CF₃-7NH₂-НВQ, соответственно. Пять производных были проанализированы с помощью теории функционала плотности. Результаты показывают, что введение электроноотнимающих групп приводит к сдвигу спектров поглощения и эмиссии, причем степень сдвига пропорциональна силе электроноотнимающей способности группы заместителя. Кроме того, разработанный нами сенсор очень чувствителен к F⁻ (с очень малой энергией эмиссии) и селективен в обнаружении анионов (F⁻, Cl⁻ и Br⁻). Эта селективность объясняется тем, что при добавлении F⁻ нарушается внутримолекулярная водородная связь N...O-H, так как образуется комплекс FACS0 с новой межмолекулярной водородной связью F-H...O, и при возбуждении F-H смещается от связи с атомами кислорода к связи с атомами азота, и структура может быть наблюдается флуоресценция. Таким образом, при проектировании и разработке БИК-флуоресцентных зондов на основе структуры НВQ легче получить БИК-флуоресцентные зонды с отличными характеристиками за счет стратегии введения как электронодонорных, так и электронопоглощающих групп в протонодонорные и протонакцепторные кольца молекулы НВQ.

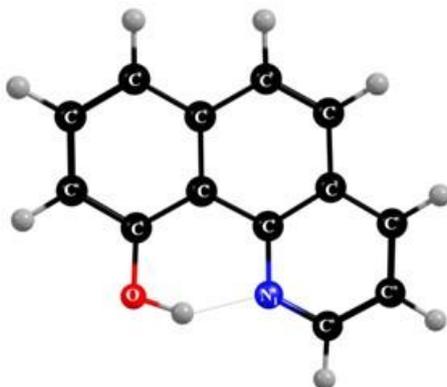


Рис. 1. Строение молекул НВQ

1. Cametti M., Rissanen K. Highlights on contemporary recognition and sensing of fluoride anion in solution and in the solid state // *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42(5): 2016-2038.
2. Zhou Y., et al. Fluorescence and colorimetric chemosensors for fluoride-ion detection // *Chem. Rev.*, 2014, 114(10): 5511-5571.
3. Higashi M., Saito S. Direct simulation of excited-state intramolecular proton transfer and vibrational coherence of 10-hydroxybenzo [h] quinoline in solution // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, 2(18): 2366-2371.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНИТНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ТИПА
ЯДРО-ОБОЛОЧКА С РАЗЛИЧНЫМИ ИНТЕРФЕЙСАМИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В
МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Ага-Тагиева С.Э., Кладько Д.В.

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
aga-tagieva@scamt-itmo.ru

Магнитные наночастицы завоевывают все больший интерес в равной степени в промышленности и исследованиях из-за их многочисленных применений в очень широких областях, начиная от инженерии (например, магнитные носители информации или магнитные пломбы) и заканчивая биомедицинскими приложениями (например, магнитно-резонансная томография, доставка лекарств или гипертермия) и их привлекательных новых свойств [1]. Интересно, что достижения в области синтетической химии, позволяющие осуществлять чрезвычайный контроль над параметрами роста, привели к разработке более совершенных магнитных наночастиц (МНЧ), состоящих из двух (или более) материалов, таких как частицы ядра/оболочки [2]. Особенно интересной темой в области МНЧ ядро/оболочка является изучение бимагнитных наночастиц ядра/оболочки, т.е. где и ядро, и оболочка проявляют магнитные свойства (ферромагнитные (FM), ферримагнитные (FiM) или антиферромагнитные (AFM)). В этих системах обменное взаимодействие между обеими составляющими дает дополнительную степень свободы для настройки общих свойств наночастиц. С момента открытия обменного смещения (т.е. сдвига петли по оси поля петель гистерезиса [3]) в наночастицах FM/AFM и обратные МНЧ ядра/оболочки AFM/FM были широко изучены [4]. Интересно, что меньше внимания уделялось «обычным» твердым/мягким и «инвертированным» мягким/твердым, сердцевинным/оболочечным наночастицам FM или FiM, хотя это было продемонстрировано для объемных и тонкопленочных системы, которые эти двухкомпонентные материалы могут проявлять очень привлекательные свойства. Результаты показали [5], что композиты с обменной связью усиливают намагниченность насыщения (M_s) по сравнению с необменной сопряженной системой.

Целью данной работы является исследования магнитотвердых/магнитомягких МНЧ. Наночастицы ядра/оболочки получали путем сочетания высокотемпературного термолиза предшественников соли металлов. Магнитные свойства наночастиц ядра/оболочки сравнивались с таковыми у отдельных наночастицы аналогичного размера, полученные тем же методом. Структура материалов ядра/оболочки была установлена с помощью рентгеновской порошковой дифракции, а также сканирующей электронной микроскопии.

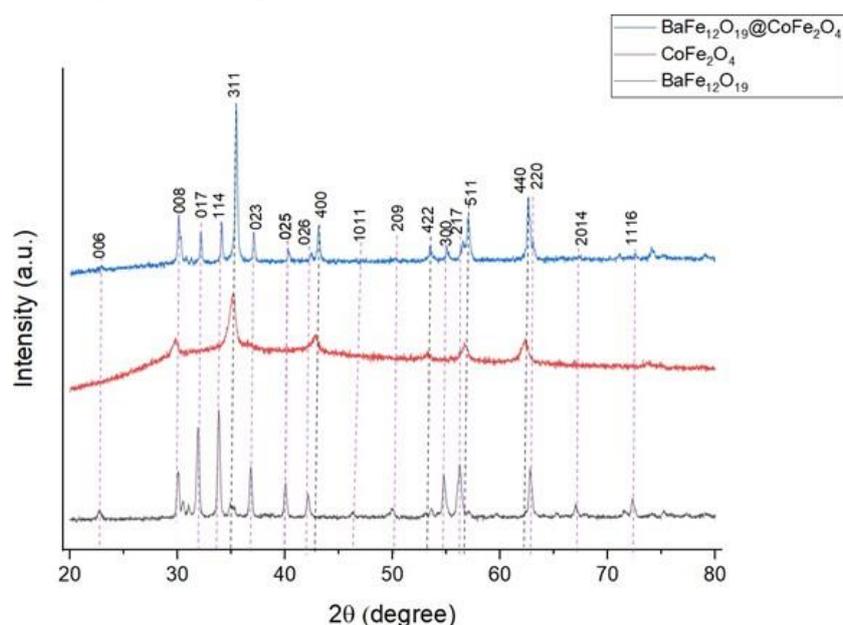


Рис.1. Рентгеноструктурный анализ WFO и CFO нанокompозит

В данной работе мы представляем исследование структурных и магнитных свойств нанокompозитов из гексаферрита бария ($BaFe_{12}O_{19}$) с покрытием кобальт-ферритовой

шпинелью (CoFe_2O_4). Феррит $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BFO) фазу получали методом золь-геля, а затем покрывали CoFe_2O_4 (CFO) наночастицы, синтезированные гидротермальным методом. Эти образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА). Анализ РФА выявил наличие фаз BFO и CFO в образце. Наш метод синтеза открывает новые возможности для разработки сложных композитов с усиленной корреляцией между фазами. Эти материалы могут значительно расширить функциональные возможности магнитоэлектрических систем, что делает их важными для дальнейших научных исследований и практического применения в высокотехнологичных областях.

1. Frey N.A., et al. Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in bioimaging and magnetic energy storage // *Chemical Society Reviews*. 2009. Vol. 38. No. 9. P. 2532-2542.
2. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications // *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112. No. 4. P. 2373-2433.
3. Mélinon P., et al. Engineered inorganic core/shell nanoparticles // *Physics Reports*. 2014. Vol. 543. No. 3. P. 163-197.
4. Winkler E.L., et al. Origin of magnetic anisotropy in $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ and $\text{CoO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ core/shell nanoparticle systems // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101. No. 25.
5. Liu Qinglei, Zhang D. Fan Tongxiang. Electromagnetic wave absorption properties of porous carbon/Co nanocomposites // *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 93, P. 013110-013110.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00334).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ СКАФФОЛДОВ СИСТЕМЫ «ПОЛИМЕР/КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТ/ТИТАН» В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Акимова Е.Б., Комарова Е.Г.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

akimovaeb@yandex.ru

Формирование мембраны из биорезорбируемого полимера на поверхности носителей лекарственных средств является перспективным подходом для обеспечения пролонгированного выхода препарата из них. Формирование подобных мембран на поверхности носителей потенциально может в значительной степени изменять морфологию, топографию и химический состав поверхности носителей и тем самым влиять на их физико-химические и биологические свойства. Целью работы было изучение структуры, морфологии и химического состава композиционных скаффолдов системы «полимер/кальций-фосфат/титан» в качестве носителей лекарственных средств.

Технология получения композиционных скаффолдов включала в себя два этапа [1]. Сначала на поверхность титановых пластин методом микродугового оксидирования (МДО) с приложенным в электролит ультразвуком (УЗ) наносили кальций-фосфатные (КФ) покрытия. Затем КФ покрытия модифицировали сополимером ПЛГ путем 10-кратного погружения образцов в 5, 8, 10 мас.% раствор сополимера полилактидгликолид (ПЛГ).

Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и контактной профилометрии установлено, что поверхность микродуговых КФ покрытий была представлена структурными элементами в виде сфер (средний размер сфер $17,5 \pm 5,2$ мкм) с внутренними порами (средний размер пор $2,9 \pm 2,0$ мкм) и порами, расположенными в промежутках между сферами. Параметры шероховатости были следующие: $R_a = 3,4$ мкм; $R_z = 18,2$ мкм; $R_{max} = 21,8$ мкм. Внутренняя структура покрытий включала многочисленные поры размером до 30 мкм и разветвленные поровые каналы, толщина покрытий составила 53 ± 5 мкм. Модифицирование покрытий сополимером ПЛГ с концентрацией 5 мас.% не привело к изменению их толщины, структуры и морфологии. Увеличение концентрации ПЛГ от 8 до 10 мас.% привело к образованию плотного полимерного слоя на поверхности покрытий, толщина которого увеличивалась от 24 до 37 мкм. Полимерный слой частично зарастивал поверхностные и приповерхностные поры, проникая во внутреннюю поровую структуру покрытий. Это сопровождалось линейным увеличением толщины всего композитного покрытия «ПЛГ/КФ» до 79 мкм и сглаживанием рельефа поверхности, параметры шероховатости R_a , R_z и R_{max} линейно уменьшились соответственно до 2,2, 14,1 и 19,9 мкм.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано, что элементный состав композитов «КФ/титан» и «ПЛГ/КФ/титан» представлен элементами кислород, фосфор, кальций, титан и углерод. В образце «КФ/титан» наличие углерода обусловлено адсорбцией

примесных углеводородов и углекислоты из окружающей атмосферы. Это обусловлено наличием трех пиков при энергиях связи 284,8, 286,3 и 288,9 эВ для линии 1s-электронов углерода, характерных для связей C–C/C–H, C–OH/C–O–C и O–C=O. Линия 1s-электронов кислорода была представлена двумя линиями с максимумами при энергиях связи 531,4 эВ (ОН⁻, СО₂³⁻, РО₄³⁻ группы) и 533,2 эВ (Н₂О_{ads}, С=О_{ads}). Спин-дублет 2р-электронов кальция имел два максимума при энергиях связи 347,5 эВ (2р_{3/2}-электроны кальция) и 351,0 эВ (2р_{1/2}-электроны кальция), относящихся к химическому состоянию двухвалентного иона Са(II). На спектре 2р-электронов фосфора было выделено два пика при энергиях связи 134,4 эВ (2р_{1/2}-электроны фосфора) и 133,5 эВ (2р_{3/2}-электроны фосфора), свидетельствующих о нахождении в составе покрытий пятивалентных ионов Р(V). При этом спин-дублет 2р-электронов титана включал два пика при энергиях связи 459,8 и 465,3 эВ, относящихся соответственно к 2р_{3/2}- и 2р_{1/2}-электронам титана. Это указывало на присутствие в составе покрытий титана в химическом состоянии четырехвалентных ионов Ti(IV).

В свою очередь, у образцов, покрытых полимером, «ПЛГ/КФ/титан» линии 2р-электронов кальция и фосфора соответствовали таковым линиям для образцов без полимерного слоя «КФ/титан». Изменения наблюдались для линии 1s-электронов углерода, для которой помимо пиков от примесных углеводородов и углекислоты был идентифицирован пик при энергии связи 286,8 эВ, относящийся к связи C–O сополимера ПЛГ. В свою очередь, на спектре 1s-электронов кислорода помимо пика при энергии связи 533,6 эВ (Н₂О_{ads}, С=О_{ads}), зарегистрированного ранее для образца «КФ/титан», был выделен новый пик при энергии связи 532,1 эВ, относящийся к C=O связи сополимера ПЛГ. При этом для 2р-электронов титана наблюдалось смещение положения пиков в сторону меньших энергий связей, по сравнению с образцом без полимера, на 464,9 эВ (2р_{1/2}-электроны титана) и 459,0 эВ (2р_{3/2}-электроны титана), соответствующих химическому состоянию четырехвалентного иона Ti(IV). Изменение профилей (добавление новых пиков) спектров 1s-электронов кислорода и углерода, а также смещение положения пиков 2р-электронов титана у образцов после полимеризации указывает на образование химических связей между КФ покрытием и полимером ПЛГ.

Таким образом, разработаны композитные скаффолды системы «полимер/кальций-фосфат/титан», изучены морфологические и структурные особенности композитов, а также химическое взаимодействие между слоями композита, что впоследствии позволит эффективно внедрить в них лекарственные средства и контролировать кинетику их выхода из композитов.

1. Komarova E. G., et al. Wettability, topography and chemistry of composite PLGA/CaP/Ti scaffolds for targeted drug delivery // Russian Physics Journal. 2024. Vol. 67. No. 5. P.533–541.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект № FWRW-2021-0007.

РОСТ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ-БАРИЯ НА КРЕМНИИ

Алексеев Е.А.¹, Кавеев А.К.²

¹*Алферовский университет (СПбАУ), Санкт-Петербург, Россия*

²*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*

alexugor@gmail.com

В настоящее время материалы, относящиеся к классу кристаллических топологических изоляторов (КТИ), являются перспективными [1]. Интерес к этим материалам обусловлен их уникальными физическими свойствами, а также возможностями потенциального применения в спинтронике. Топологические изоляторы характеризуются наличием топологически защищенных металлоподобных поверхностных состояний, в то время как в объеме они проявляют свойства, характерные для полупроводников. Одним из представителей данного класса материалов является соединение Pb_{1-y}Sn_yTe (PST)[2], проявляющее свойства КТИ при значениях $y > 0.35$. Однако процесс синтеза данного материала с применением технологии молекулярно-пучковой эпитаксии сопровождается рядом трудностей, связанных с недостаточной гладкостью и кристаллическим качеством получаемых слоев. В связи с этим, одной из ключевых задач для практического применения данного материала является разработка методов получения малодефектных пленок, что в свою очередь необходимо для уменьшения рассеяния поверхностных носителей заряда.

В предыдущих работах [3, 4] было продемонстрировано, что для получения достаточно гладких

слоев PST на подложках Si(111) требуется использование комбинированного буферного слоя $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$. Однако данный подход не является оптимальным из-за значительного рассогласования постоянных решеток BaF_2 (6.20 Å) и CaF_2 (5.46 Å), это приводит к появлению дислокаций несоответствия и дефектам на интерфейсах этих материалов. Данные недостатки ограничивают эффективность применения данного буферного слоя при выращивании высококачественных слоев PST.

В настоящей работе методом молекулярно-пучковой эпитаксии было выращено семейство гетероструктур на основе эпитаксиальной системы $\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y\text{Te}/\text{BaF}_2/\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$. В данном случае с целью дальнейшей оптимизации и обеспечения более плавного перехода по постоянной решетки было решено внедрить дополнительный метаморфный буферный слой твердого раствора (ТР) $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$. Поверхность выращенных образцов была исследована с использованием методики атомно-силовой микроскопии, а структурные характеристики получены методом рентгеновского дифракционного анализа. Показано, что при выращивании подслоя CaF_2 происходит его латеральное растяжение, а влияние ТР $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ на буферный слой CaF_2 проявляется в том, что напряжение растяжения в буферном слое CaF_2 возрастает по мере увеличения содержания бария в ТР. Выявлен разворот решетки CaF_2 относительно кремния на 180° , и показано, что при этом слои $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$ и BaF_2 формируются практически без разворота относительно слоя CaF_2 . Точнее, ТР состоит из двух структурных доменов, один из которых присутствует в незначительном количестве и развернут на 180° . Результаты измерения морфологии поверхности ТР показали, что при значениях стехиометрического параметра x для $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$, равных 0.54 и 0.63, наблюдается рост по механизму Странского-Крастанова, в то время как при значении x около 0.76 вероятно происходит переход к послойному механизму роста. Это указывает на увеличение планарности слоев с увеличением содержания бария в ТР. Одновременно с этим происходит увеличение параметра решетки ТР. Продемонстрирована обратная зависимость между напряжениями сжатия в подслое BaF_2 и содержанием бария в ТР, то есть при увеличении содержания бария в ТР наблюдалось уменьшение напряжения сжатия в подслое BaF_2 . По результатам сравнения гетероструктуры, полученной в данной работе с использованием ТР $\text{PST}/\text{BaF}_2/\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, с гетероструктурой $\text{PST}/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\text{Si}(111)$, выращенной без подслоя ТР, было достигнуто лучшее согласование постоянных решеток между буферными слоями, что свидетельствует об общем улучшении качества всех интерфейсов внутри комбинированного буферного слоя. Средняя постоянная решетки PST при этом не изменилась.

1. Hsieh T.H. et al. Topological crystalline insulators in the SnTe material class // Nature Commun. 2012, V.3, №. 982.

2. Xu S. et al. Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ // Nature Commun. 2012 V.3, №.1192.

3. Кавеев А.К. и др. Структурные свойства тонких пленок кристаллического топологического изолятора $\text{Pb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Te}$ на Si(111) // Физика и техника полупроводников, 2021. Т. 55, №. 8. С.625-628.

4. Кавеев А.К. и др. Оптимизация буферного диэлектрического слоя для создания малодефектных эпитаксиальных пленок топологического изолятора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ с $x \geq 0.4$ // Физика и техника полупроводников, 2022. Т. 56, №. 7. С.642-645.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОРИСТЫМИ ТИТАНОСИЛИКАТАМИ

Андреева О.М.¹, Куриленко Л.Н.¹, Бразовская Е.Ю.¹, Зарипов В.И.²

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, Россия

olandreeva23@gmail.com

Загрязнение окружающей среды радиоактивными элементами в настоящее время является ключевой проблемой. Элементы, такие как стронций и цезий, оказывают повышенное токсическое влияние на различные процессы жизнедеятельности. К выбросу в окружающую среду радиоактивных ^{137}Cs и ^{90}Sr приводят многие факторы: от ядерных катастроф, до отходов предприятий атомной промышленности [1].

Титаносиликаты известны как наиболее перспективные неорганические адсорбенты для дезактивации жидких радиоактивных отходов от долгоживущих радионуклидов, таких как цезий и стронций. Это объясняется их высокой селективностью и стабильностью в широком диапазоне pH,

высокой неизменяемостью при изменении температуры и устойчивостью к ионизирующему излучению [2]. Многочисленные исследования каркасных титаносиликатов сообщают о различных методах их синтеза, структурных и сорбционных свойствах.

Титан, в силу своих уникальных физико-химических свойств, становится востребованным компонентом пористых силикатов, который необходим для улучшения их сорбционных свойств. Введение титана в структуру силикатов способствует созданию новых активных центров, что увеличивает их сорбционную емкость и эффективность в области очистки вод. Кроме того, титан способен взаимодействовать с поверхностными атомами силиката, изменяя его электронные свойства и улучшая селективность сорбции.

Целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств и селективности пористого титаносиликата, полученного по золь-гель методу. Мезопористый титаносиликат был предоставлен лабораторией приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН.

Образец титаносиликата будет исследован методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, химический состав будет определен методом энерго-дисперсионного анализа, пористо-текстурные характеристики методом низкотемпературной адсорбции азота. Содержание в растворе катионов Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} будут определены при помощи атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-AES).

Сорбционная способность мезопористого титаносиликата будет исследована по отношению к ионам стронция из модельных водных растворов соли $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Будет исследовано влияние исходной концентрации от 100 до 500 мг/л и времени контакта для установления механизмов адсорбции и по результатам построена равновесная изотерма адсорбции и кинетическая кривая.

Поскольку в жидких радиоактивных отходах помимо радиоактивных элементов всегда будут присутствовать другие катионы, которые могут мешать адсорбции целевых компонентов, то будет проведена оценка селективности исследуемого образца по отношению к ионам стронция в среде, содержащей катионы Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} .

1. Gerasimova L.G., et al. Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials (2022) 15, 1922.
2. Clearfield A., et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 30 (2012) 229.

Автор выражает благодарность д.х.н. Травкиной О.С. за предоставление образца.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СПЕКТРОСКОПИИ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Ахундзянова А.О., Павлова А.А., Малеева К.А., Смирнов Е.А.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

alexandrakuznetcova17@gmail.com

Золотые наночастицы (НЧ) активно применяются в методе спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) из-за эффекта усиления сигнала за счет плазмонного резонанса на поверхности НЧ [1]. В частности, широкое распространение получили нанокompозитные подложки на основе монослойных пленок золотых НЧ в силу возможности их многократного использования.

Было показано, что величина усиления сигнала комбинационного рассеяния зависит от размера и формы НЧ, расстояния между ними [2, 3]. Классический метод синтеза Френса [4] позволяет получить НЧ с диапазоном размеров от 16 до 147 нм. Однако с увеличением размера ухудшаются монодисперсность и однородность форм частиц, что может препятствовать созданию равномерного монослоя.

В этой работе мы представляем простую методику создания подложек для спектроскопии ГКР на основе монодисперсных зольей золотых наносфер. НЧ были получены при помощи многостадийного синтеза, основанного на использовании наносфер золота различного диаметра в качестве ядер для последовательного роста. Рост осуществлялся при медленном прибавлении прекурсора, обеспечивающем поверхностную диффузию атомов золота, возникающих на поверхности ядер [5]. Такие условия синтеза поддерживают равномерный рост наночастиц. Полученные коллоидные растворы были концентрированы путем центрифугирования и нанесены на стекло в атмосфере спирта для образования равномерного покрытия.

Золи золотых НЧ были охарактеризованы с помощью спектроскопии в видимой области и динамического светорассеяния. Средний размер наносфер, согласно обоим методам, составил от 7 до 107 нм. Морфология подложек была исследована методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

Усиливающие свойства подложек были исследованы с помощью красителя родамин 6Ж, добавление которого приводит к появлению характерных пиков усиленного комбинационного рассеяния. Коэффициент усиления, рассчитанный по линиям 611 см^{-1} , 1360 см^{-1} и 1508 см^{-1} , получился порядка 10^5 для наносфер диаметром 76 нм. Дальнейшая работа будет посвящена изучению зависимости коэффициента усиления от размера и формы наночастиц, однородности покрытия подложки с целью усовершенствования методики для получения максимального коэффициента усиления.

1. Qi Z. et al. Reusable SERS Substrates Based on Gold Nanoparticles for Peptide Detection // Sensors. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 2023. Vol. 23, № 14.

2. Hong S., Li X. Optimal size of gold nanoparticles for surface-enhanced Raman spectroscopy under different conditions // J Nanomater. 2013. Vol. 2013.

3. Pal P. et al. A generalized exponential relationship between the surface-enhanced Raman scattering (SERS) efficiency of gold/silver nanoisland arrangements and their non-dimensional interparticle distance/particle diameter ratio // Sens Actuators A Phys. Elsevier B.V., 2020. Vol. 314.

4. G. FRENS. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions // Nature Physical Science. 1973. Vol. 241. P. 20–22.

5. Zheng Y. et al. Successive, seed-mediated growth for the synthesis of single-crystal gold nanospheres with uniform diameters controlled in the range of 5-150 nm // Particle and Particle Systems Characterization. 2014. Vol. 31, № 2. P. 266–273.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ BaO-Al₂O₃-SiO₂

Балабанова Е.А., Тюрнина Н.Г., Тюрнина З.Г.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

balabanova.e.a@yandex.ru

В настоящее время большое внимание уделяется разработке жаропрочных материалов, в том числе ситаллов и стеклокерамических образцов на основе бесщелочных алюмосиликатных систем. Данные материалы находят применение как в качестве защитных высокотемпературных покрытий, так и спекающих добавках в высокотемпературной керамике. Особое внимание привлекает система BaO-Al₂O₃-SiO₂ (BAS), отличающаяся уникальными физико-механическими свойствами, такими как высокие диэлектрические характеристики и жаропрочность [1]. Исследования процессов фазообразования системы BAS [2,3] показали, что в этой системе существуют следующие трехкомпонентные соединения: BaAl₂Si₂O₈ (цельзиан), BaAl₂SiO₆ и Ba₃Al₆Si₂O₁₆. Информация о физико-химических свойствах керамических образцов, полученная в данной системе, будет способствовать не только углубленному пониманию взаимодействий между компонентами, но и оптимизации процессов производства высокотемпературных материалов на их основе.

В данной работе методом твердофазового синтеза (ТФС), при температуре - 1250 °С и изотермической выдержки 12 часа, в системе BAS было синтезировано 5 образцов № 1-5, имеющих стехиометрию, отвечающую тройным соединениям в бариевой и стронциевой алюмосиликатных системах, взятых по соотношениям BaO:Al₂O₃:SiO₂: 1:1:2; 6:9:2; 2:1:1; 1:1:1; 3:3:2, фазовой диаграммы системы BAS [2,3] и SAS [4], химический состав которых представлен на рисунке 1 и в таблице 1. Идентификация кристаллических фаз синтезированных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре DX-2700 с использованием CuK α излучения, с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Элементный состав синтезированных образцов и равномерность распределения компонентов исследовали методом сканирующей электронной с применением сканирующего электронного микроскопа Melytec SM-32, оборудованном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (EDS) - Oxford Instruments. Для снятия наведенного заряда на исследуемую поверхность образцов осаждали тонкий слой углерода. Элементный состав анализировали в режиме реального времени с помощью интегрированного энергодисперсионного спектрометра (ЭДС) со спектральным разрешением 129 эВ на линии Mn K α .

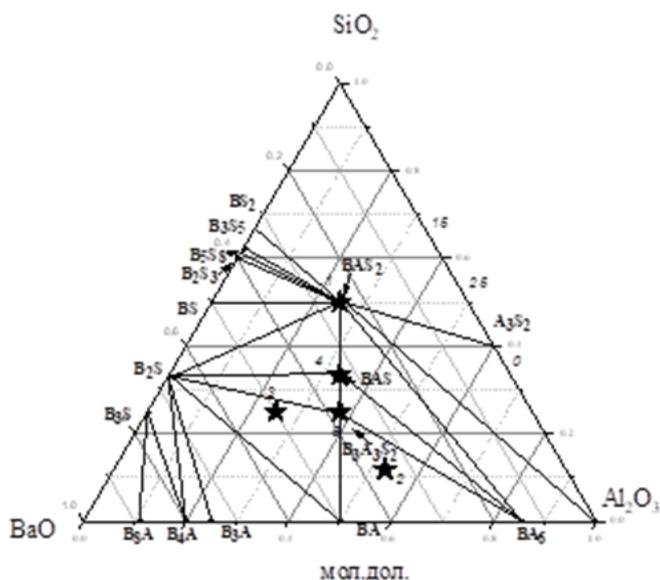


Рис. 1. Элементарные треугольники системы BaO–Al₂O₃–SiO₂ с нанесенными составами [2]

В ходе исследования были определены физико-химические и механические свойства синтезированных образцов при температуре 1250 °С в течение 12 часов. В частности, были измерены температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), открытая пористость, плотность и модуль Юнга, а также определена температура ликвидуса (таблица 1).

Табл. 1. Фазовый состав и физико-химические свойства синтезированных образцов в системе BAS

N	Химический состав по синтезу, мол. %, в скобках по анализу, мол. %.			Качественный анализ	Плотность, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа	T _{лиq.} , °С	ТКЛР, 10 ⁻⁶	Открытая пористость, %
	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂						
1	25 (25.30)	25 (22.47)	50 (52.24)	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	2.875	72	1685	5.28	75
2	35.3 (33.04)	52.93 (52.25)	11.77 (14.71)	BaAl ₂ Si ₂ O ₈	3.639	92	1625	9.30	80
				BaAl ₂ O ₄					
3	50 (49.97)	25 (24.33)	25 (25.70)	BaAl ₂ SiO ₆	3.708	112	1485	10.96	71
				BaAl ₂ O ₄					
				Ba ₂ SiO ₄					
4	33.3 (34.46)	33.3 (29.11)	33.34 (36.44)	BaAl ₂ O ₄	3.383	90	1700	7.40	77
				BaAl ₂ Si ₂ O ₈					
5	37.5 (41.88)	37.5 (31.20)	25 (26.91)	BaAl ₂ O ₄	2.88	79	1700	9.41	72
				BaAl ₂ Si ₂ O ₈					

Данные РФА свидетельствуют о том, что при температуре обжига 1250 °С в течение 12 ч не достигается изотермическое равновесие в образцах, и как следствие не происходит образование монофазных образцов, отвечающих стехиометрии BaAl₂SiO₆ (№ 4) и Ba₃Al₁₈Si₂O₃₇ (№ 5). Для составов № 2 и 3 наблюдается аналогичная картина [4].

Результаты исследования физико-химических характеристик образцов в системе BAS позволяют предположить, что эти материалы могут быть использованы в качестве функциональных компонентов в авиационной и космической промышленности, а также в области электроники.

Дальнейшие исследования будут сфокусированы на изучении диэлектрических характеристик в системе BaO–Al₂O₃–SiO₂, а также на оптимизации процесса синтеза стеклообразных и керамических материалов в рамках данной системы с целью снижения температуры синтеза и уменьшения пористости керамических образцов.

1. Чайникова А.С. и др. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор). // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37.
2. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н., Байкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные системы. Л.: Наука, 1972.
3. Шабанова Г.Н., Тараненкова В.В., Казьмина Н.В. Исследования связующих свойств тройных соединений в

системе BaO–Al₂O₃–SiO₂. // Вестник Харьковского гос. Политехн. Университета. 1999. Вып. 90. С. 37-39.

4. Dear P.S., Sub-Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO–Al₂O₃–SiO₂ // Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg, 1957. 50 N 11, pp. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА КОНТРАСТИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ СИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ Mn²⁺ И НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА В МРТ ТЕРАПИИ

Бебякина А.П.¹, Бочкова О.Д.^{1,2}, Мустафина А.Р.²

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

arpebyakina@gmail.com, anrpebyakina@kpfu.ru

Применение контрастирующих агентов (КА) для МРТ зачастую ограничено высокой токсичностью для организма человека, обусловленной присутствием в таких препаратах соединений гадолиния. В настоящее время актуальной тенденцией является замена ионов гадолиния на соединения марганца как более биогенного элемента. Ключевым физическим параметром, позволяющим судить об эффективности КА, является параметр релаксивности. Наилучшими свойствами будут обладать те КА, в состав которых включен марганец в форме иона Mn²⁺, поскольку такой ион внесет наибольший парамагнитный вклад в T₁-релаксацию благодаря пяти неспаренным электронам [1].

В настоящей работе представлен синергетический эффект на T₁-релаксацию ионов Mn²⁺ совместного введения в состав силикатной матрицы суперпарамагнитных наночастиц оксида железа, покрытых олеатом, и Mn(NO₃)₂. Из литературы известно, что создаваемое железооксидными наночастицами неоднородное магнитное поле может способствовать снижению T₁-релаксивности ионов марганца. Избежать данного влияния позволяет пространственное разделение парамагнитных ионов от оксидов железа на расстояние 20 нм и больше [2]. Нами были получены наночастицы, включающие железооксидное ядро 6 и 13 нм и ионы Mn²⁺ в приповерхностной зоне состава Fe₃O₄[6 нм]@Mn@SNs, Fe₃O₄[13 нм]@Mn@SNs (Рис. 1). Несмотря на то, что расстояние между ядром и парамагнитным ионом не достигает 20 нм для Fe₃O₄[6 нм]@Mn@SNs, мы наблюдаем высокие значения T₁-релаксивности (r₁=30 ММ⁻¹сек⁻¹, r₂=25 ММ⁻¹сек⁻¹), сравнимые со значениями для частиц Fe₃O₄[13 нм]@Mn@SNs (r₁=20 ММ⁻¹сек⁻¹, r₂=117 ММ⁻¹сек⁻¹), где данное условие соблюдается. При этом изменение величины T₂-релаксивности согласуется с литературными данными.

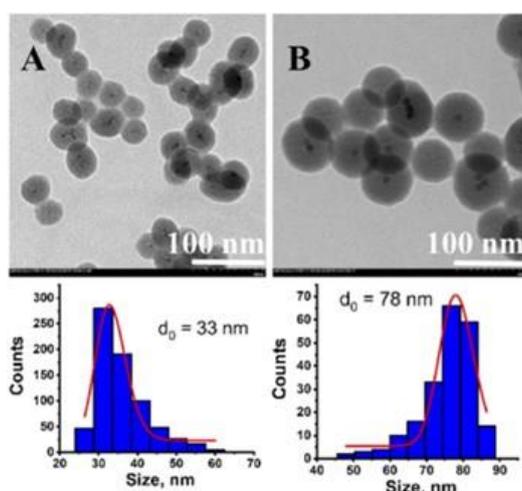


Рис. 1. ТЕМ-изображения А) Fe₃O₄[6 нм]@Mn@SNs, Б) Fe₃O₄[13 нм]@Mn@SNs

Мы показали, что стабилизация Mn²⁺ олеат-анионами, высвобождающимися с поверхности железооксидных ядер в процессе синтеза, играет существенную роль в расположении данных ионов внутри силикатных наночастиц и обеспечении преимущественной степени окисления Mn²⁺, позволяя достигать существенных значений релаксивности.

1. Bochkova O. et al. Magnetic relaxation of various silica-based Mn-contrast agents in relationship with Mn²⁺ chemical

transformations during fabrication // Materials Today Chemistry. 2023. Vol. 33. P. 101706

2. Bochkova O. et al. Factors controlling the organ-specific T1 contrast effect of silica nanoparticles co-doped with both Mn²⁺ ions and oleate-coated iron oxides // Journal of Alloys and Compounds. 2024. Vol. 1008. P. 176581.

Работа выполнена при поддержке ПРИОРИТЕТ-2030.

Автор выражает благодарность д.х.н. Будниковой Ю.Г., к.х.н. Холину К.В и к.х.н. Низамееву И.Р. за помощь в проведении исследований.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МОНТМОРИЛЛОНИТА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА

Беляева К.А.^{1,2}, Бразовская Е.Ю.¹, Сидоренко А.Ю.³, Халимонюк Т.В.³

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

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

³Институт новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь
kbeliaeva031@gmail.com

В настоящее время значительный интерес представляет производство ценных химических веществ с добавленной стоимостью из растительного сырья. Альфа-пинен привлекает большое внимание в качестве сырья растительного происхождения для производства камфена и лимонена, которые находят своё применение в медицине (камфара), сельском хозяйстве (инсектициды), в парфюмерно-косметической промышленности при получении душистых веществ (изоборнилацетат, кедрол, мустерон, санталидол).

Монтмориллониты являются одними из наиболее перспективных катализаторов для решения этой задачи. Однако природные образцы имеют ряд недостатков, включая непостоянство их фазового состава, структуры и свойств поверхности, что затрудняет контроль над их каталитической активностью. Для решения этих проблем в гидротермальных условиях (350 °С, 700 атм, 72 ч) были синтезированы слоистые силикаты со структурой монтмориллонита с широким диапазоном изоморфных замещения атомов магния в октаэдрических слоях на алюминий ($\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $0 < x < 1$). Наличие изоморфных замещений и контроль условий синтеза позволило получить образцы разного химического состава, с различными пористо-текстурными характеристиками и свойствами поверхности и установить влияние этих характеристик на каталитическую активность образцов в реакции изомеризации α -пинена.

Все исследованные образцы синтетических монтмориллонитов обладают каталитической активностью в изомеризации α -пинена, однако практически полное превращение этого соединения наблюдалось только в присутствии образцов Al0 (Al_2O_3 0%) и Al1.8 (Al_2O_3 25%) (рис. 1). Для остальных образцов конверсия α -пинена за 360 мин реакции не превышала 42 %.

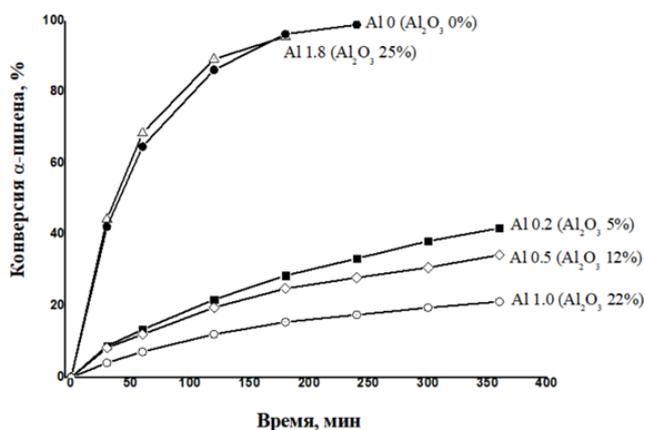


Рис. 1. Каталитическая активность исследуемых образцов в реакции изомеризации α -пинена

Таким образом, направленный синтез слоистых алюмосиликатов со структурой монтмориллонита с заданным набором характеристик открывает возможности создания эффективного катализатора с улучшенными свойствами, в частности – селективного катализатора для тонкого органического синтеза.

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГАББРО И БАЗАЛЬТА И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Бербекова Е.И., Кренёв В.А., Печенкина Е.Н., Фомичев С.В.

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

ekaterinaberbekova@yandex.ru

Магматические горные породы, наиболее распространенными среди которых являются базальт и габбро, являются практически неисчерпаемым сырьевым ресурсом. Результаты исследований показали, что их сырьевой потенциал используется недостаточно. Традиционный ассортимент изделий, получаемых из базальта и габбро, может быть расширен за счет продукции, получаемой при более глубокой и высокотехнологичной переработки сырья. [1, 2]

В настоящее время новым направлением в переработке габбро-базальтового сырья является производство каменной керамики (КК) и функциональных материалов на ее основе.

Мелкодисперсные фракции пород, образующиеся при их добыче и переработке, традиционно считаются отходами, однако, они являются ценным сырьем для получения каменной керамики. Химический и минеральный состав «отходов», полученных на разных месторождениях, отличаются, но могут быть скорректированы малозатратными безподшиптовочными методами. Эти методы модифицирования параметров сырья конкретного месторождения позволяют оптимизировать его как для получения КК, так и минеральных волокон (МВ), объединив их производство и тем самым увеличить степень и глубину переработки, улучшить экономические показатели и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Нами предложен и запатентован [3] способ получения композитного материала на основе МВ с наполнителем в виде измельченной магматической породы. Преимуществами этого функционального материала являются:

- широкая распространенность, доступность и низкая стоимость сырья;
- высокая совместимость матрицы и наполнителя;
- безопасность для человека и природы, как сырья, так и способов его переработки;
- разнообразие химического и минерального состава сырья позволяет получать различные изделия, обладающие высокой химической стойкостью, механической и диэлектрической прочностью, радиопрозрачностью и др.;
- возможность получения новых функциональных материалов на основе КК и минеральных волокон с различными связующими компонентами.

В докладе будут представлены результаты исследования по перспективному применению полученного нового материала для изготовления контейнеров для захоронения радиоактивных отходов 2-го класса.

1. Бербекова Е.И. и др. Композитный материал на основе минеральных волокон и габбро месторождения Наволокское // Химическая технология. 2024. Т.25. №3, С. 82-85. DOI: 10.31044/1684-5811-2024-25-3-82-85.

2. Печенкина Е.Н. и др. Композитный габбро-базальтовый материал // Стекло и керамика. 2024. Т.97, №8. С.03 – 06. DOI: 10.14489/glc.2024.08.pp.003-006.

3. Пат. 2 804 315 С1 Способ получения керамических материалов на основе измельченной породы габбро, армированной базальтовым волокном. Кренев В.А., Фомичев С.В., Печенкина Е.Н., Бербекова Е.И., Кондаков Д.Ф., Козлова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. Патентообладатель ИОНХ РАН им Н.С. Курнакова; опубл. 27.09. 2023, Бюл. №27.

Исследование выполнено в рамках коллаборации ARIADNA при комплексе NICA по теме Госзадания: «Решение актуальных задач с использованием пучков заряженных частиц комплекса NICA» (рег. № 1024050300012-6-1.4.2).

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОТОН-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Бервицкая О.С.¹, Ичетовкина В.А.¹, Бобро М.С.¹, Строева А.Ю.¹, Кузьмин А.В.^{1,2}

¹*Вятский государственный университет имени, Киров, Россия*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

bervickaja@rambler.ru

Протон-керамические топливные элементы (ПКТЭ) – это электрохимические устройства, преобразующие химическую энергию топлива в электрическую. Такие устройства могут быть перспективными источниками возобновляемой энергии, а также высокоэффективными устройствам за

счет высокого значения КПД. Одним из главных преимуществ ПКТЭ является более низкая рабочая температура в сравнении с твердооксидными топливными элементами 800 – 1000 °С. Снижение рабочей температуры реализуется за счет более низкой энергии активации протонного транспорта в электролите, который реализуется при температурах 500 – 700 °С.

Перспективным в качестве протон-проводящего электролита является состав $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\delta}$ (LSS) за счет высоких характеристик по химической устойчивости, проводимости и подвижности протонов [1]. При этом, существует необходимость поиска новых электродных материалов, которые химически и термически совместимы с электролитом LSS. Одним из способов повышения доли электронной проводимости является допирование Sc-подрешетки материала LSS ионами переходных металлов [2].

Нами был синтезирован цитрат-нитратным методом широкий ряд допирования материала $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$, где $x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$. Полученные составы прошли количественную, качественную и фазовую аттестацию. Двухзондовым методом на постоянном токе измерена общая проводимость плотных образцов в осушенной и увлажнённой атмосфере. Изменение влажности не оказывает заметного влияния на температурную зависимость проводимости. В данной работе представлены температурные зависимости общей проводимости в увлажнённой атмосфере (рис.1).

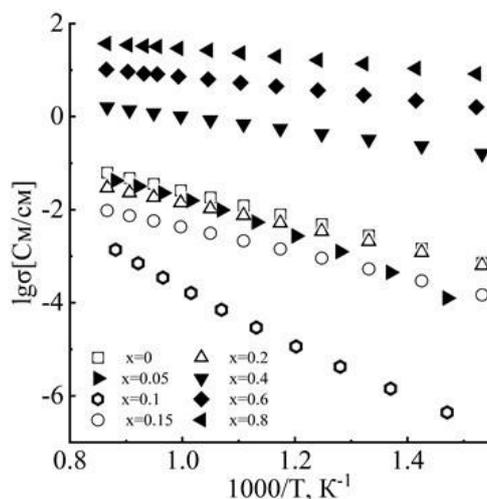


Рис. 1. Температурные зависимости образцов $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Sc}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ в атмосфере увлажненного воздуха $p_{\text{H}_2\text{O}}=2.8$ кПа

При повышении концентрации допанта наблюдается нелинейный рост значений общей проводимости. Также изменяется характер наклона кривых, а, следовательно, энергия активации переноса заряда, что свидетельствует о смене доминирующего типа проводимости с ионного на электронно-дырочный. Подробный механизм переноса заряда требует дальнейшего изучения.

Составы с уровнем допирования $\text{Mn} > 40$ ат. % относительно Sc-подрешетки рассматриваются нами как перспективные катодные материалы для ПКТЭ.

1. Lesnichyova A.S., et al. Proton conductivity and mobility in Sr-doped LaScO_3 perovskites // *Ceramics International*. 2021. Vol.47. N5, P. 6105-6113.

2. Plekhanov M.S., et al. New mixed ionic and electronic conductors based on LaScO_3 : Protonic ceramic fuel cells electrodes // *Journal of Power Sources*. 2020. Vol. 449.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

СИНТЕЗ ГИДРОСИЛИКАТОВ $(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СМЕШАННЫХ МЕТАСИЛИКАТОВ

Быстревский И.Д.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

bis-ilja2009@yandex.ru

Слоистые нанотрубчатые гидросиликаты со структурой хризотила обладают активной поверхностью и способностью к изоморфному замещению элементов в структуре, что позволяет

формировать ряд наночастиц с различным функционалом. На данный момент активно ведутся исследования по синтезу гидросиликатов смешанного состава, которые благодаря наличию комбинации различных элементов могут обладать новыми или улучшенными функциональными свойствами.

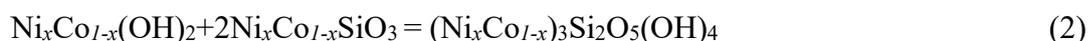
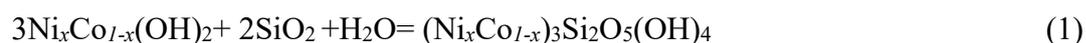
Отдельный интерес представляет синтез никель-кобальтового гидросиликата, который потенциально может быть полезен в области катализа.

Синтез гидросиликатов проводился в гидротермальных условиях по методикам аналогичным синтезу чистых никелевых [1] и смешанных магний-никелевых гидросиликатных нанотрубок [2].

В качестве прекурсоров использовали диоксид кремния SiO_2 гидроксиды $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$ и метасиликаты смешанного состава $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{SiO}_3$, где $x = 0,75; 0,5$.

Метасиликаты и гидроксиды никеля-кобальта были получены методом обратного осаждения из NiCl_2 и CoCl_2 , а также Na_2SiO_3 и NaOH соответственно.

Синтез проводился по следующим реакциям:



Полученные образцы исследованы методами РФА, СЭМ, ДСК-ТГ. В случае проведения синтеза по реакции 1 формируется примесная фаза Co_3O_4 , а частицы имеют пластинчатую морфологию. При использовании смешанных гидросиликатов в качестве исходных компонентов (реакция 2) содержание фазы Co_3O_4 снижается, при этом частицы активно приобретают нанотрубчатую форму.

1. Кургузкина М.Е., Масленникова Т.П., Гусаров В.В. // Неорганические материалы, 2023, 59(10), 1111-1120.
2. Короткова Э.Н., Пивоварова Л.Н. // Физика и химия стекла, 2010, 36(1), 53-60.

Работа выполнена по госзаданию ИХС (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

ОСОБЕННОСТИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРТОФОСФАТОВ ЦЕРИЯ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ КАТИОНЫ Zr^{4+} И Ti^{4+}

Васильева Д.Н.^{1,2}, Козлова Т.О.¹, Проценко М.Р.^{1,2, 1,3}, Бадулина А.О.^{1,3}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

dnvasileva_1@edu.hse.ru

Неорганические УФ-фильтры, в частности TiO_2 и ZnO , принято считать наиболее безопасным и эффективным вариантом солнцезащитных компонентов. Основная проблема их использования заключается в низкой косметической приемлемости, обусловленной высоким показателем преломления, в результате чего подобные составы могут ложиться на кожу в виде белой меловой текстуры. Данный изъян может быть исправлен уменьшением размера частиц оксидов, но в таком случае возникают новые трудности их эксплуатации: во-первых, наноразмерные формы TiO_2 и ZnO способны проявлять значительную фотокаталитическую активность, вызывающую формирование активных форм кислорода на поверхности кожи; во-вторых, малые частицы обладают высокой склонностью к агломерации, в результате чего такие системы менее привлекательны с эстетической точки зрения. Поэтому актуальным направлением исследовательской деятельности является разработка новых альтернатив существующим неорганическим фотопротекторным материалам. В качестве перспективной замены в литературе рассматривают класс кристаллических ортофосфатов церия, особенно церия(IV), виду высоких показателей УФ-поглощения. Однако на данный момент количество представителей данного класса невелико и составляет лишь 16 соединений. В отличие от ортофосфатов церия(IV), класс соответствующих соединений титана(IV) и циркония(IV) – близких химических аналогов церия(IV) – включает в себя большее количество представителей, и данные соединения также могут проявлять хорошие УФ-протекторные свойства [1]. В то же время в число известных ортофосфатов четырехвалентных металлов смешанного состава входит всего одна фаза – $\text{K}_4\text{CeZr}(\text{PO}_4)_4$, полученная методом твердофазного синтеза [2]. Этот факт является достаточно необычным, поскольку твердые растворы оксидов $\text{Ti}(\text{IV})$ или $\text{Zr}(\text{IV})$ и $\text{Ce}(\text{IV})$ хорошо изучены, что

указывает на принципиальную возможность синтеза и соответствующих фосфатных твердых растворов, но требует подбора условий их синтеза.

Таким образом, целью работы стал анализ возможности получения новых кристаллических двойных ортофосфатов церия(IV)-титана(IV) и ортофосфатов церия(IV)-циркония(IV), имеющих перспективу использования в качестве новых УФ-фильтров в косметической индустрии.

Синтез кристаллических продуктов осуществляли с использованием нескольких стратегий введения катионов Zr^{4+} и Ti^{4+} в реакционную смесь. По первому методу диоксид циркония(IV) или титана(IV) растворяли в ортофосфорной кислоте в течение нескольких часов, затем в полученный раствор добавляли диоксид церия(IV) и перемешивали до полного растворения. Вариацией метода являлся обратный порядок растворения оксидов – сначала диоксид церия, затем диоксид циркония или титана. Полученную смесь остужали и приливали к ней воду при интенсивном перемешивании. Второй метод был основан на растворении диоксида церия в ортофосфорной кислоте с последующим добавлением в полученный раствор водных растворов $TiOSO_4$ или $ZrO(NO_3)_2$. Реакционные смеси в обоих случаях подвергали гидротермальной обработке при $180^\circ C$ в течение суток. Полученные продукты промывали дистиллированной водой и высушивали при $50^\circ C$.

В результате гидротермальной обработки реакционных смесей, синтезированных по первому методу, были получены неоднородные продукты. В случае использования ZrO_2 и CeO_2 продукт представлял собой смесь ортофосфата церия(IV) $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ и ортофосфата циркония(IV) $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. В случае использования TiO_2 и CeO_2 продукт являлся смесью ортофосфата церия(IV) $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ и трудноидентифицируемой фазы, вероятно, имеющей в своем составе титан, на что указывают данные РСМА. Также стоит отметить, что последовательность добавления оксидов не влияла на состав конечных продуктов синтеза. Микроструктура образцов во всех случаях являлась пластинчатой.

Продукты гидротермальной обработки церийфосфатных гелей, полученных добавлением к церийфосфатным растворам водных растворов октосульфата титана или оксонитрата цинка, также являлись неоднородными. Введение в реакционную смесь 0.1 М водного раствора $TiOSO_4$ приводило к формированию продукта, содержащего сразу несколько фаз: предположительно $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$, $Ti(HPO_4)_2$ и $Ti_2(SO_4)_3$. Кроме того, по данным РСМА содержание церия было сравнительно невелико: $Ce:P:Ti = 1:11:11$. Повышение концентрации водного раствора $TiOSO_4$ до 1 М приводило наиболее вероятно к формированию смеси солей титана $Ti(HPO_4)_2$ и $Ti_2(SO_4)_3$. В случае использования в качестве прекурсора 0.1 М водного раствора оксонитрата циркония продукт гидротермальной обработки представлял собой предположительно смесь гидроортофосфатов церия(IV) $Ce(PO_4)(HPO_4)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ и циркония(IV) $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. Во всех случаях морфология образцов была представлена пластинчатыми микрочастицами.

1. Kolesnik I.V. et al. Hydrothermal Synthesis of Layered Titanium Phosphate $Ti_2O_2H(PO_4)[(NH_4)_2PO_4]_2$ and its Potential Application in Cosmetics // Crystals. 2019. Т. 9. №. 7. С. 332.

2. Ogorodnyk I.V. et al. A Disordered Cerium(IV) Phosphate with a Tunnel Structure, $K_4CeZr(PO_4)_4$ // Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. 2006. Т. 62. №. 12. С. i100–i102.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 23-73-10088, <https://rscf.ru/project/23-73-10088/>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА, ПОЛУЧЕННОГО АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ, В ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Вечкутова А.В.¹, Юдина А.В.², Тарасов А.Е.², Подвальная Ю.В.², Ершов А.А.²,
Гришук А.А.², Бадамшина Э.Р.²

¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия
vchktv@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – тип аккумуляторов, широко использующийся в современной электронике, их применяют в самых разнообразных системах, начиная от смартфонов и ноутбуков, заканчивая электромобилями и интеллектуальными электрическими сетями. Принцип

работы ЛИА заключается в перемещении ионов лития между катодом и анодом через электролит.

Традиционно в ЛИА используются жидкие соли лития, однако данная форма обладает рядом существенных недостатков. В частности, жидкие электролиты могут быть токсичны и легко воспламеняемы, разлагаются при высоких температурах, а также при повреждении аккумулятора возможна утечка, что может привести к коррозии и другим повреждениям. Все вышеупомянутые несовершенства послужили причиной разработки нового типа электролитов – гель-полимерных [1].

Гель-полимерные электролиты представляют собой трехкомпонентную систему – полимерную матрицу, соль и пластификатор, в роли которого обычно выступает органический растворитель. Полимерные электролиты менее подвержены возгоранию и утечкам, обладают более высокой термической стабильностью, а также благодаря своей гибкой природе могут быть использованы в аккумуляторах различной формы. Эти преимущества гель-полимерных электролитов способствуют тому, что они являются перспективной заменой жидких электролитов для будущих разработок ЛИА [2].

Полиакрилонитрил (ПАН) является одним из первых предложенных полимеров в качестве матрицы для полимерных электролитов в литиевых аккумуляторах. Полимерные электролиты на основе ПАН обладают такими положительными качествами, как высокая проводимость, хорошие механические свойства и электрохимическая стабильность, что обеспечивает их превосходные эксплуатационные характеристики.

Целью работы было проверить возможность использования ПАН, полученного анионной полимеризацией, в качестве сепаратора в ЛИА.

В ходе работы был получен ПАН анионной полимеризацией под действием 1,8-Диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена. Использование этого инициатора позволяет получать ПАН с молекулярной массой от нескольких десятков тысяч до нескольких миллионов дальтон. Были изготовлены пленки из ПАН имеющие следующие молекулярно-массовые характеристики: $M_n = 1\,167\,000$, $M_w = 2\,319\,000$ г/моль. Проводимость полученных пленок составляет $2.7 \div 3.2$ мСм/см, что является хорошим показателем для проводимости гель-электролитов.

1. Liu Y. K. et al. Research Progresses of Liquid Electrolytes in Lithium-Ion Batteries // Small. 2023. Т. 19. №. 8. С.2205315.

2. Aruchamy K. et al. Gel polymer electrolytes: Advancing solid-state batteries for high-performance applications // Gels. 2023. Т. 9. №. 7. С.585.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000722-8.

*Работа выполнена с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования
ФИЦ ПХФ и МХ РАН.*

СИНТЕЗ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В УСЛОВИЯХ СВС ПРОЦЕССА И СПЕКТР ЕГО ПРИМНЕНИЙ

Возняковский А.А.¹, Возняковский А.П.^{1,2}, Подложнюк Н.Д.¹, Калашникова Е.И.¹, Кульбеда Д.А.²,
Гайфуллина Д.Р.³, Яковлева А.Д.³

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

²ФГБП “НИИСК”, Санкт-Петербург, Россия

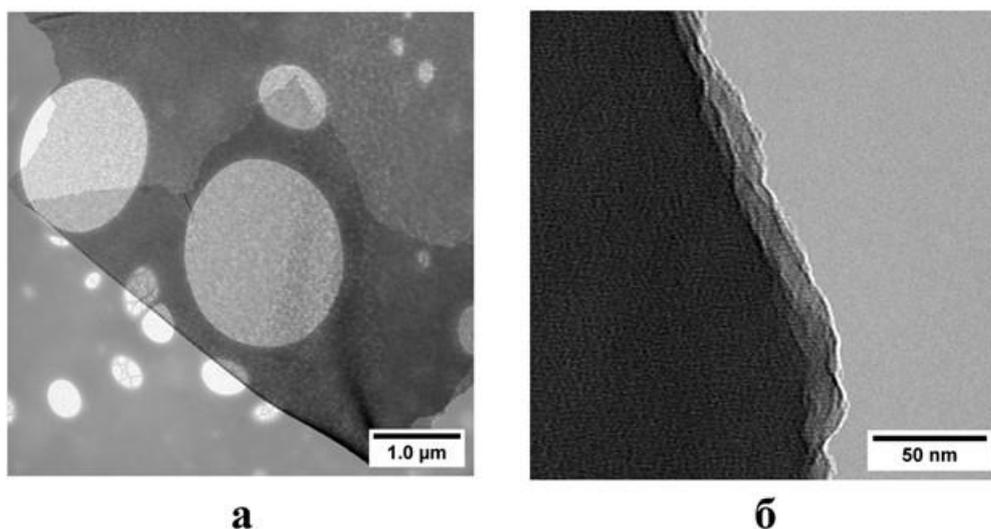
³Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
alexey_inform@mail.ru

Графеновые наноструктуры (ГНС) уже давно привлекают внимание исследователей за счет своих рекордных характеристик. Например, теплопроводность идеального однослойного графена составляет до 5000 Вт/(м·К), а его модуль Юнга составляет до 1 ТПа. Такие характеристики делают графеновые наноструктуры идеальным материалом для использования в различных отраслях промышленности от создания композиционных материалов до сорбентов и компонентов микроэлектроники.

Однако, не смотря на всю перспективность ГНС их применение на практике до сих пор не произошло по ряду причин. Во-первых, их фактическая эффективность зависит от множества параметров: линейные размеры частиц, дефектность и т.д. Во-вторых, из-за несовершенства методик синтеза ГНС как по подходу “снизу-вверх”, так и по подходу “сверху-вниз”, которые не позволяют

синтезировать большие объемы материала высокого качества с приемлемой себестоимостью, применение ГНС является нерентабельным. Поэтому исследователи ищут новые методики синтеза ГНС.

В данной работе представлены результаты испытаний высококачественных графеновых наноструктур, а именно малослойного графена (МГ, не более 5 слоев [1]) полученных в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из биополимеров циклического строения [2]. Данная методика позволяет синтезировать большие объемы МГ (до 10 кг/мес. на уровне лабораторного производства) без дефектов Стоуна-Уэлса [3]. На рисунке 1 представлены электронные изображения МГ, полученные методом ПЭМ.



а **б**
Рис. 1. Электронные изображения МГ, полученные методом ПЭМ

Синтезированный МГ показал высокую эффективность в качестве модифицирующей добавки при создании полимерных композитов на основе различных матриц; эффективных охлаждающих наножидкостей; сорбента для очистки воды от радионуклидов, микотоксинов в т.ч. в условиях ЖКТ животных, а также промышленных красителей; покрытий различного назначения.

Высокая эффективность МГ, вместе с простотой методики его получения и легкости его масштабирования делают позволяет рассчитывать на его внедрение в различных областях.

1. ISO/TS 80004-13:2024

2. Возняковский А.П. и др. Получение малослойного графена в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из биополимеров: синтез, свойства, применение (обзор) // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 39. №. 3. С.327-334.

3. Voznyakovskii A.P. et al. A Quantitative Chemical Method for Determining the Surface Concentration of Stone–Wales Defects for 1D and 2D Carbon Nanomaterials // Nanomaterials. 2022. Т. 12. №. 5. С.883.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ и РНФ (проект № БРФФИ №Т23РНФМ и РНФ 24-49-10014).

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЫ КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ МЯГКОЙ АДСОРБЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО БЕЛКА hnRNPA2B1

Волкова О.О., Смирнов Е.А., Кравцов В.Ю., Скорб Е.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

volkova@infochemistry.itmo.ru

РНК-связывающий белок hnRNPA2B1 представляет большой интерес для исследователей из-за своей биологической активности. hnRNPA2B1 является одним из важных регуляторных белков и участвует в прогрессировании различных видов рака (рака легких, молочной железы, поджелудочной железы и печени) [1] и нейродегенеративных заболеваний [2]. Таким образом, hnRNPA2B1 является интересной мишенью для создания лекарственных препаратов и поиска лигандов.

Наиболее распространенными методами определения аффинности лигандов к белкам-мишеням являются ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), спектрофотометрия в УФ и видимой области,

флуориметрия и изотермическая титрационная калориметрия. Однако, данные методы имеют недостатки, например, большое количество реагентов, сложную интерпретацию результатов или необходимость использования специальной метки, что усложняет процесс анализа [3]. По сравнению с этими методами кварцевые микровесы (QCM) обладают рядом преимуществ: низким пределом обнаружения; возможностью изучать широкий спектр биологически активных молекул от небольших молекул до клеток; и возможностью мониторинга данных в режиме реального времени.

В данном исследовании мы предлагаем стратегию эффективной иммобилизации белка hnRNPA2B1 на золотом электроде, модифицированном полиэтиленгликолем (PEG) для дальнейшего анализа с помощью кварцевых микровесов (QCM).

Этап иммобилизации белка чрезвычайно важен, поскольку в случае неудачного прикрепления белка его пространственная структура и, следовательно, биологическая активность могут измениться. Например, адсорбция белка на открытой поверхности электрода или ковалентное связывание аминокислотных групп белка с предварительным слоем NHS/EDC может привести к необратимой денатурации белка [4]. Напротив, использование полиэтиленгликоля (PEG) в качестве предварительного слоя позволило закрепить белок hnRNPA2B1 на поверхности электрода и сохранить его исходную структуру.

1. Thibault P.A. et al. Hnnp a/b proteins: An encyclopedic assessment of their roles in homeostasis and disease // Biology. MDPI AG, 2021. Vol. 10, № 8.
2. Lu Y. et al. Heterogeneous nuclear ribonucleoprotein A/B: an emerging group of cancer biomarkers and therapeutic targets // Cell Death Discovery. Springer Nature, 2022. Vol. 8, № 1.
3. Gordon S.E., Perugini M.A. Protein-ligand interactions // Analytical Ultracentrifugation: Instrumentation, Software, and Applications. 2016. 329–353 p.
4. de Mol N.J., Fischer M.J.E. Surface Plasmon Resonance: Methods and Protocols // Life Sciences. 2010. 255 p.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-65-00022).

ГИДРОФОБНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Волкова С.И., Иванов А.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
svetavolk622@gmail.com*

Характерные особенности терморасширенного графита (ТРГ), такие как развитая поверхность и пористая структура, обеспечивают высокую сорбционную ёмкость по отношению к нефти и жидким углеводородам. Сродство сорбента к различным органическим молекулам во многом определяется химической природой поверхности ТРГ. Методом ИК-спектроскопии подтверждено наличие остаточных кислородных функциональных групп в ТРГ, которые выступают в качестве полярных сорбционных центров на поверхности и внутри пор материала, приводящих к снижению гидрофобных свойств сорбента (рис. 1 б). Чтобы добиться наибольшей эффективности удаления органических загрязнителей из водных сред можно модифицировать поверхность ТРГ путём осаждения продуктов конденсации различных органозамещённых силанов с неполярными функциональными группами [1].

Промежуточным соединением при получении ТРГ является окисленный графит (ОГ), образующийся после интеркалирования графита с последующей промывкой водой. Исследование показало присутствие кислородных групп в ИК-спектре ОГ (рис. 1 а). Перспективным является использование ОГ, полученного электрохимическим переокислением графита в азотной кислоте (ОГ-ЭХ), позволяющего проводить процесс терморасширения с получением ТРГ при сравнительно низких температурах (от 250-300°C). Это свойство обеспечивается присутствием в ОГ-ЭХ фазы оксида графита, который разлагается при нагревании и расширяет графитовую матрицу. Несмотря на значительное упрощение получения ТРГ, данный метод имеет существенный недостаток – высокое содержание остаточных кислородных функциональных групп в структуре ТРГ и, следовательно, его гидрофильные свойства [2].

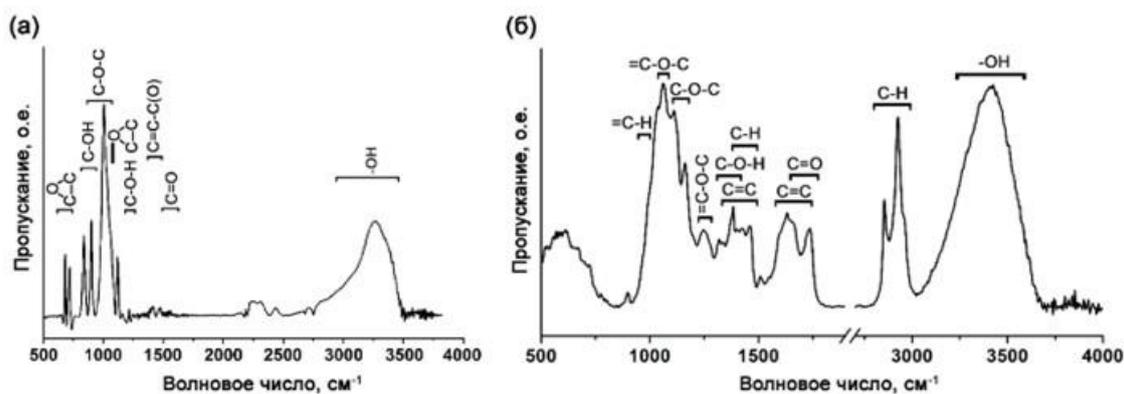


Рис. 1. ИК-спектр, показывающий присутствие кислородных групп в ОГ (а) и ТРГ (б) [3]

Таким образом, целью работы стало получение гидрофобного кремнийсодержащего терморасширенного графита на основе электрохимически полученного окисленного графита, пропитанного в растворе дихлорметилфенилсилана.

ОГ-ЭХ пропитывался в изопропаноловом растворе дихлорметилфенилсилана ($\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) с добавлением раствора аммиака в качестве катализатора конденсации замещённого силана. Затем проводилась термообработка ОГ-ЭХ и пропитанного ОГ-ЭХ при температурах от 300 до 1000°C с образованием ТРГ.

Для изучения поверхностных свойств ранее полученный ТРГ прессовался в фольгу плотностью 1,2 г/см³. Были исследованы краевые углы смачивания по отношению к воде, октану, глицерину и формамиду. По линейной аппроксимации полученных зависимостей с помощью метода Оуэнса-Вендта-Рабеля-Кьельбле были найдены полярная (σ^P) и дисперсионная (σ^D) составляющие поверхностной энергии различных образцов ТРГ (рис. 2).

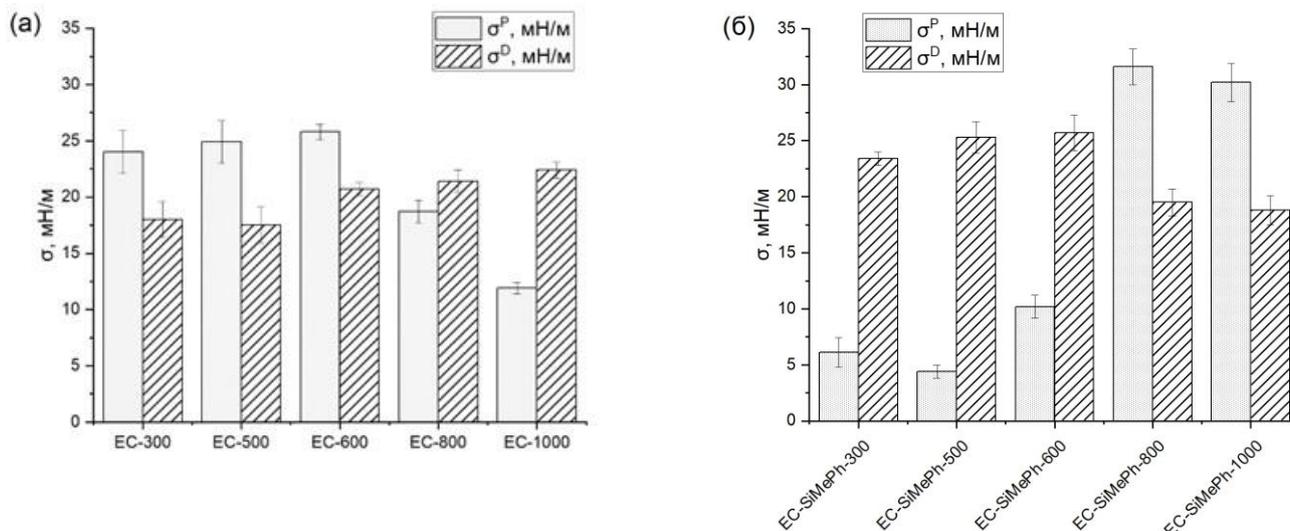


Рис. 2. Значения полярной и дисперсионной составляющих свободной поверхностной энергии образцов ТРГ (а) без модификации и (б) с покрытиями на основе дихлорметилфенилсилана для температур получения ТРГ от 300 до 1000 °С

При увеличении температуры обработки ОГ без модификации дихлорметилфенилсиланом выше 500°C наблюдается снижение полярной составляющей (σ^P) и увеличение дисперсионной составляющей (σ^D), что можно объяснить разрушением гидрофильных кислородсодержащих групп при высокой температуре получения ТРГ (рис. 2 а). У ТРГ, модифицированного кремнийорганическими соединениями, σ^P значительно снизилась по сравнению с немодифицированным ТРГ, а σ^D , наоборот, немного увеличилась (рис. 2 б). При повышении температуры обработки ОГ, модифицированного с помощью $\text{Cl}_2\text{SiCH}_3\text{C}_6\text{H}_5$, до 500°C σ^P немного уменьшается, а σ^D – увеличивается. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к разложению продукта конденсации замещённого силана с образованием SiO_2 , придающего гидрофильные свойства материалу. Это в свою очередь приводит к резкому увеличению σ^P при увеличении температуры ТРГ выше 600 °С.

Таким образом, показано, что получение ТРГ из электрохимического ОГ, модифицированного кремнийорганическими соединениями с неполярными заместителями, приводит к значительному увеличению гидрофобности поверхности материала в сравнении с немодифицированным ТРГ. В свою очередь температура получения ТРГ оказывает значительное влияние на поверхностные свойства: при температуре выше 600 °С покрытие начинает разрушаться, что приводит к заметному росту гидрофильности поверхности ТРГ.

1. Yang X. et al. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane. // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1-9.
2. Sorokina N.E. et al. Anodic Oxidation of Graphite in 10 to 98% HNO₃. // Inorganic Materials. 2001. V. 37. P. 360–365.
3. Ivanov A.V. et al. Exfoliated graphite for sorption of liquid hydrocarbons from the water surface: Effect of preparation conditions on sorption capacity and water wettability. // Adsorption. 2024. V. 30. P. 755-767.

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности»

СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕКСААЛЮМИНАТОВ REMgAl₁₁O₁₉ (RE=La, Pr, Nd, Sm)

Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Гавричев К.С.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
gagarin@igic.ras.ru*

Создание материалов, используемых в условиях воздействия высокой температуры и химически активных веществ требует получения новых материалов с улучшенными свойствами. Гексаалюминаты РЗЭ со структурой магнетоплюмбита, которые характеризуются уникальным сочетанием термических и механических свойств, перспективны при создании термобарьерных материалов [1]. Кроме этого, они характеризуются химической стойкостью по отношению к воздействию горячих газов и оксидов группы CMAS (CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂) при высоких температурах.

Исследованные гексаалюминаты магния (RE=La, Pr, Nd, Sm) синтезированы золь-гель методом с последующим постадийным прокаливанием при 2000 К в течение 4 часов [2]. Образцы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа (D8 Advance, Bruker) и сканирующей электронной микроскопии (Tescan Amber) с использованием EDX-анализа. Термическое поведение гексаалюминатов RE-Mg изучали с помощью DSC 404F1 Pegasus (Netzsch) до температуры 1800 К. Теплоемкость измеряли методами релаксационной (PPMS-9, Quantum Design), адиабатической (БКТ-3 с Аксамит-9, ИП Малышев) и ДСК (DSC 404 F1 Pegasus, Netzsch). Математическая обработка данных по теплоемкости выполнена с использованием программного комплекса CpFit [3].

Измерение теплоемкости образцов гексаалюминатов выполнено в интервале температур 2-1800 К. Полученные данные сглажены и использованы для вычисления термодинамических функций (энтропии, изменения энтальпии и приведенной энергии Гиббса) в изученном диапазоне. Аномалий теплоемкости, связанных со структурными фазовыми переходами, не обнаружено.

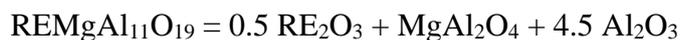
Теплоемкость изученных гексаалюминатов состава REMgAl₁₁O₁₉ в области высоких температур описана уравнением Майера-Келли, $C_p(298-1800) = A + B \times T - C/T^2$, коэффициенты которого приведены в табл.1.

Табл. 1. Коэффициенты уравнения Майера-Келли для описания теплоемкости гексаалюминатов REMgAl₁₁O₁₉ в области высоких температур

Вещество	A	B	C	R ²
	Дж/(К моль)	Дж/моль	Дж/(К ³ моль)	
LaMgAl ₁₁ O ₁₉	718.188	0.0892923	20996703	0.999823
PrMgAl ₁₁ O ₁₉	723.654	0.0892941	20994232	0.999824
NdMgAl ₁₁ O ₁₉	728.948	0.0942038	21354341	0.999891
SmMgAl ₁₁ O ₁₉	733.403	0.0919993	21181460	0.999808

Для оценки возможности протекания реакций разложения гексаалюминатов REMgAl₁₁O₁₉ на более простые оксиды





рассчитаны температурные зависимости энергии Гиббса соответствующих реакций в области высоких температур, для чего использованы литературные величины [напр., 4-7] и полученные авторами данные.

1. Ceramic Coatings for High-Temperature Environments. From Thermal Barrier to Environmental Barrier Applications. // A. Pakseresht, K.K.A. Mosas (Eds.), Springer Nature Switzerland AG, 2024.
2. Гагарин П.Г. и др. Синтез и высокотемпературная теплоемкость гексаалюминатов состава $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. // Журн. неорганической химии, 2023, т. 68, № 11, с. 1607–1613.
3. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einstein-Planck functions sum // Calphad, 2018, V. 16, P. 50-61.
4. Chase M.W. National Information Standards Organization (US), NIST-JANAF Thermochemical tables, Amer. Chem. Soc. Washington, DC, 1998. 1961 p.
5. Konings R.J.M., Beneš O., Kovács A., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 2014, V.4, P. 013101-1–013101-95.
6. Глушко В.П. (ред.) Термические константы веществ. Справочник. Москва 1965–1982. Т.1-10.
7. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. 3rd Edition. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. – 2003 p.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №23-13-00051) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АНАТАЗА И РУТИЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА

Гатина Э.Н., Уголков В.Л.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

gatina.en@iscras.ru

В последние годы в области синтеза новых сорбционных материалов интерес исследователей сосредоточен преимущественно на получении гибридных материалов [1, 2]. Синтез таких сорбентов обычно представляет собой сложный и многостадийный процесс, что ограничивает их применение в промышленности. Для сорбционных материалов немаловажным является отсутствие вторичного загрязнения из-за десорбции поглощаемых элементов. Интерес представляют сорбенты на основе алюмо- и гидросиликатов [3].

В работе были синтезированы нанометровые сорбенты на основе гидросиликата магния с различными титансодержащими добавками: Na_2TiO_3 и TiO_2 тетрагональной сингонии в модификации анатаза и рутила. Количество титаната натрия (анатаза, рутила) добавляли к исходной смеси из расчета на конечный продукт $(\text{Mg}_{2.9}\text{Ti}_{0.1})\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила.

Полученные образцы являются многофазными. Образуются нанотрубки $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, нанопластины лизардита и вермикулита, брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а также стабильная фаза анатаза, которая формируется при добавлении как титаната натрия, так и рутила. Наличие в составе полученных нанопорошков диоксида титана и ионов титана, обеспечивает фотокаталитическую деградацию загрязнителя. Небольшое количество пластинчатого соединения и уширение наноканала приводит к повышению сорбционной способности.

Исследование термических свойств показало, что интервалы эндозффектов при 630-645 °С и экзозффект при 807-827 °С и потери массы 12.7 и 13.4 % до 16.7 % для рассмотренных образцов находятся в одних и тех же диапазонах значений, что для образца с анатазом и рутилом, в сравнении с образцом без введения титансодержащей добавки в систему.

В работе изучены термические и сорбционные свойства полученных образцов по отношению к органическому красителю метиленовому голубому. Результаты экспериментов показали, что все изученные композиционные сорбенты по сравнению с чистыми нанотрубками демонстрируют заметное повышение эффективности очистки растворов за счет синергизма всех компонентов материалов.

1. Mishra G., Mukhopadhyay M. TiO_2 decorated functionalized halloysite nanotubes ($\text{TiO}_2\text{@HNTs}$) and photocatalytic PVC membranes synthesis, characterization and its application in water treatment // Scientific Reports. 2019. 9:4345

2. Feng Z., Minghui Y., Ronghong L., Chunjie Y. Simultaneous adsorption-photocatalytic treatment with TiO₂-Sep nanocomposites for in situ remediation of sodium pentachlorophenol contaminated aqueous and soil // Environmental Science and Pollution Research. 2022. 29. P. 39557-39566.

3. Голубева О.Ю. и др. Сорбция ионов свинца(II) и паров воды синтетическими гидро- и алюмосиликатами со слоистой, каркасной и нанотрубчатой морфологией // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. 323-330.

Работа выполнена по госзаданию ИХС (тема № 1023032900322-9-1.4.3).

ПОЛИМЕР-КЕРАМИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Гаянов Р.И., Ершова В.С., Визгалов В.А.

*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Москва, Россия
gajanov.ri@mipt.ru*

Твердотельные литиевые аккумуляторы (ТТЛА) привлекают все больше внимания со стороны как научного сообщества, так и индустрии, благодаря целому ряду многообещающих преимуществ перед литий-ионными аккумуляторами. Одним из основных достоинств ТТЛА является их повышенная безопасность. Современные литий-ионные аккумуляторы, как правило, содержат жидкие электролиты, представляющие собой растворы солей лития в органических растворителях, которые легко воспламеняются и могут быть опасны для окружающей среды, как при эксплуатации, в случае нарушения целостности корпуса ячейки, так и при производстве. В концепции ТТЛА предлагается переход к использованию твердым телам в качестве электролита, которые обладают высокой термической устойчивостью, обеспечивая безопасную работу аккумуляторов в широком диапазоне температур, при этом могут существенно снижать вероятность возникновения эффекта теплового разгона, поскольку температура начала побочных экзотермических реакций в таком случае существенно выше [1]. Кроме того, благодаря более широкому диапазону электрохимической стабильности твердые электролиты позволяют использовать высокочемкие анодные материалы, такие как металлический литий, в сочетании с высоковольтными катодами [2]. При таком подходе удастся существенно увеличить удельные характеристики ТТЛА по сравнению с классическими жидкостными системами.

Однако твердым электролитам присущ существенный недостаток: низкая проводимость относительно характерных жидким электролитам значений. Для решения этой проблемы предложено множество подходов, одним из которых является введение в полимерную матрицу частиц неорганического твердого электролита, например керамики, что способно приводить к значительному увеличению проводящих характеристик ТТЛА, добавляя еще один альтернативный механизм проводимости по объему и границам зерен керамики.

В этой работе объектом исследования являлись два типа систем, отличающихся использованием полимеров различной природы в качестве матрицы, в которую вводятся различные керамические частицы: полиэтиленоксид (ПЭО), отличающийся наличием заметной собственной ионной проводимости, и поликапролактон (ПКЛ) – биоразлагаемый материал, широко применяющийся в других областях науки и промышленности, например в медицине и упаковке, однако являющийся новым для области литиевых аккумуляторов. Полученные мембраны на основе ПКЛ показали отличные механические свойства, позволяющие получать отдельную пленку в широком диапазоне толщин и отношений содержания соли к полимеру. Числа переноса для твердых электролитов на основе ПКЛ оказались высокими и достигали значений $t^+ \approx 0,7$, однако ионная проводимость для мембран такого типа оказалась значительно низкой (около $10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при НКУ), что значительно ниже, чем у жидкостных систем, и достигалась при высоких значениях содержания керамической добавки (40%). Исходя из этих результатов можно предположить доминирующую роль механизма проводимости, связанного с зернограницной и объемной проводимостью керамической добавки, а не собственной ионной проводимостью полимерной матрицы, что в свою очередь позволяет предположить, что дальнейшее увеличение содержания керамики и переход к концепции полимер-в-керамике является предпочтительным для данной системы с точки зрения оптимизации ионной проводимости. Также было проведен ряд экспериментов с целью подбора оптимального

отношения соли LiTFSI к полимеру в составе твердого электролита, в рамках которых были изготовлены и исследованы образцы с содержанием соли по массовому проценту от 10 до 60%.

1. Perea A., et al. Safety of solid-state Li metal battery: Solid polymer versus liquid electrolyte // J Power Sources. Elsevier, 2017. Vol. 359. P. 182–185
2. Manthiram A. et al. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. // Nat Rev Mater 2, 16103 (2017).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание) 075-03-2024-117, № FSMG-2024-0046.

МИКРОСТРУКТУРА И МИКРОТВЕРДОСТЬ СПЛАВА V–Ta–Cr–Zr ПОСЛЕ ДЕФОРМАЦИОННОГО ЭТАПА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПОСЛЕДУЮЩИХ ОТЖИГОВ

Гомоля Б.В.¹, Смирнов И.В.^{1,2}

¹*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия*

²*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия*

borgomolya@mail.ru

С использованием методов растровой электронной микроскопии и микроиндентирования, проведено исследование влияния температуры отжига на параметры микроструктуры и микротвердости сплава V-6,3 Ta-4,1 Cr-1,4 Zr-0,032 C-0,061 O-0,015 N (вес. %) (V–Ta–Cr–Zr) после термомеханической обработки по режиму I [1] с заключительной деформацией прокаткой. Образцы подвергались вакуумным часовым отжигам при 700 °С, 800 °С, 900 °С, 1000 °С, 1100 °С, 1200 °С, 1300 °С, 1400 °С, 1500 °С, 1600 °С и 1700 °С.

Установлено, что микроструктура после деформационной обработки характеризуется вытянутыми зернами с дефектной субструктурой, а значения микротвердости составляют 2.31 ± 0.03 ГПа. Выявлены основные этапы протекания процессов релаксации в изучаемом сплаве.

Выявлено, что при температурах отжига 700 – 800 °С реализуются процессы возврата, при которых практически не меняется зеренная структура, а значения микротвердости снижаются на 5 %. Повышение температуры до 900 °С способствует началу первичной рекристаллизации, в результате чего происходит формирование равноосных зерен на фоне дефектной зеренной структуры, и это приводит к снижению уровня микротвердости на 10 %. При 1000 °С первичная рекристаллизация протекает уже во всем объеме материала, и микроструктура представлена равноосными зернами, а значения микротвердости уменьшается на 15 %.

Увеличение температуры в интервале 1100 – 1300 °С сопровождаются процессами собирательной рекристаллизации, приводящие к двукратному увеличению размеров зерен. В температурном интервале 1500 – 1700 °С наблюдается активизация вторичной рекристаллизации, которая с повышением температуры охватывает весь объем материала. В результате этого размер зерен существенно (в 25 раз) увеличивается, в тоже время релаксационные процессы при 1100–1700 °С приводят к уменьшению микротвердости всего на 5 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0008. Авторы выражает благодарность: д.ф.-м.н., профессору Чернову В.М. и Потапенко М.М. (АО «ВНИИНМ», Москва) за предоставленный сплав; д.ф.-м.н., доценту Дитенбергу И.А. за организацию исследовательской работы и обсуждение полученных результатов. Исследование проведено с использованием оборудования ЦКП ИФПМ СО РАН «НАНОТЕХ».

НОВЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ГИДРОКСИАПАТИТА

Гомонова А.А., Трубицын М.А., Воловичева Н.А., Тарасов И.А.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

1516043@bsu.edu.ru

Развитие новых и совершенствование существующих лечебных технологий в области реконструктивной медицины невозможно без применения функциональных и конструкционных материалов неорганического генезиса, что ставит перед медицинским материаловедением задачу разработки синтетических стоматологических биоматериалов. В этом контексте биоматериалы на основе фосфатов кальция, особенно гидроксиапатит (ГАП), играют ключевую роль, так как они

являются основными компонентом костной ткани [1]. Изучение новых методических подходов к синтезу кальций-дефицитного и Si-F-замещенного ГАПа открывает перспективы для улучшения характеристик и биосовместимости этих материалов.

В настоящей работе представлены результаты исследований по разработке методических подходов к процессу синтеза Si-F-замещенного гидроксиапатита (Si-F ГАП) как компонента стоматологических композиций.

За основу получения образцов Si-F ГАП использован метод, базирующийся на синтезе кальций-дефицитного ГАП путем осаждения из раствора, содержащего ионы Ca^{2+} и PO_4^{3-} [2]. В настоящей работе синтез Si-F ГАП проводили как в присутствии цитрат-ионов, так и в их отсутствии.

Синтез осуществляли следующим образом. Предварительно приготовленный раствор нитрата кальция помещали в химический стакан. Далее при постоянном перемешивании вводили расчетное количество тетраэтоксисилана и фторида аммония. Образовавшуюся жидкофазную систему нагревали до 40 ± 2 °С и поддерживали указанную температуру на протяжении всего времени синтеза. Затем к полученному раствору добавляли кристаллическую лимонную кислоту (в случае синтеза Si-F ГАП в присутствии цитрат-ионов). С помощью концентрированного водного раствора аммиака устанавливали и поддерживали значение pH реакционной смеси на уровне $10,5 \pm 0,2$. Добавление к полученной системе раствора гидроортофосфата аммония осуществляли в капельном режиме с постоянной скоростью в течение 40 мин. Процесс осуществляли с помощью делительной воронки. Введение гидроортофосфата аммония в условиях контролируемого pH (10-11) обеспечивает стабильность и однородность получаемой суспензии нанокристаллитов Si-F ГАП [3]. После завершения введения раствора $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ образовавшуюся суспензию продолжали перемешивать еще в течение 20 мин. Затем полученную гомогенизированную систему подвергали термостатированию в течение 12 часов при температуре 40 °С. По окончании процесса фазообразования осадок нанокристаллического Si-F ГАП отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH 7-8 и высушивали при температуре 115 °С до постоянной массы.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии стабилизированных этанолом суспензий синтезированных образцов Si-F ГАП. Исследование осуществляли с помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEM – 2100. В качестве подложки использовали углеродную плёнку и медную сетку с круглыми отверстиями диаметром 0,1 мм.

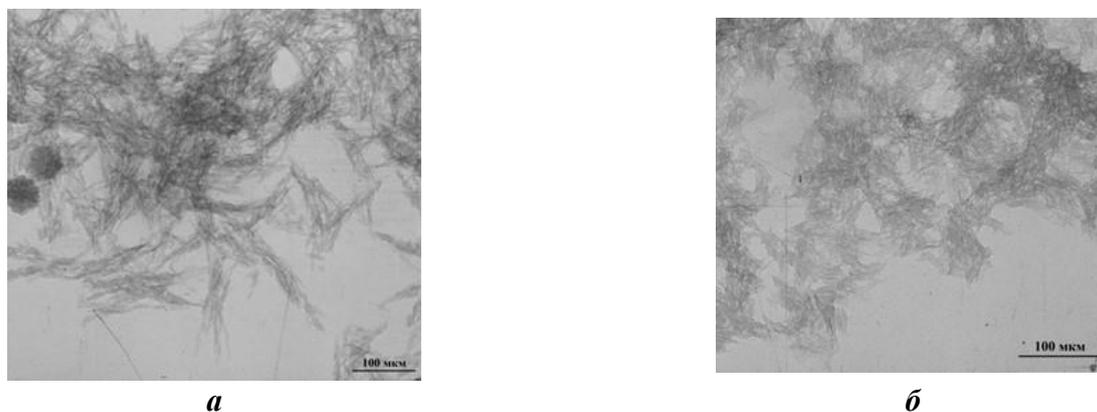


Рис. 1. Микрофотографии синтезированного Si-F ГАП: а) без присутствия цитрат-ионов; б) в присутствии цитрат-ионов

При анализе ПЭМ-изображений установлено, что микроструктуру образца Si-F ГАП, синтезированного в отсутствие цитрат-ионов, формируют пластинчатые частицы удлинённой игольчатой формы. Размер таких кристаллитов достигает 5 мкм в длину. В тоже время для образца Si-F ГАП, синтезированного в присутствии цитратов, характерен размер кристаллитов меньше 80 нм, а сами частицы имеют округлую, близкую к сферической, форму. Таким образом, показано, что введение в реакционную среду цитрат-ионов является стоп-фактором в процессе роста кристаллов Si-F ГАП, оказывая существенное влияние на их морфологию и размер. Полученные образцы характеризуются высокими качественными показателями, такими как стабильность фазового и химического составов.

1. LeGeros R.Z. Properties of osteoconductive biomaterials for bone repair // Biomaterials. 2008. V. 29. №.28. P.4109-4120.

2. Тарасов И.А., Трубицын М.А., Фурда Л.В., Курбатов А.П., Гомонова А.А. Синтез нанокристаллического биомиметического гидроксипатита для стоматологических приложений // *Фундаментальные и прикладные исследования в области химии и экологии – 2023: сборник научных статей Международной научно-практической конференции*. Курск: ЮЗГУ, 2023. С.172-175.

3. Rahman S.D.T.H., et al. Synthesis and characterization of hydroxyapatite: A review // *Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 59. P. 8-19.

Научно-исследовательская работа поддержана Фондом Содействия Инновациям в рамках программы «УМНИК» (№19413ГУ/2024).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Nb-SiO₂ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

Горбунова А.С., Соболев В.И.

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

gorbunova@catalysis.ru

Этилен широко используется для получения таких полупродуктов как полиэтилен, ацетальдегид, этилбензол, винилацетат, винилхлорид, альфа-олефины. Основной объем этилена получают в процессе пиролиза углеводородного сырья при температурах 750-900 °С. Необходимость достижения столь высоких температур требуют сжигания углеводородов, что приводит к значительным энергозатратам и сопровождается большим объемом выбросов парниковых газов (СО_x).

Одним из перспективных и энергоэффективных методов получения этилена является окислительное дегидрирование этана. Наилучшие каталитические характеристики демонстрируют массивные многокомпонентные MoVTeNbO_x катализаторы, изначально разработанные Mitsubishi Chemical Co. для процесса получения акриловой кислоты и акрилонитрила из пропана. Уникальные каталитические свойства связывают с наличием орторомбической M1-фазы.

При получении промышленных катализаторов для этого процесса целесообразно использование носителей, при этом основная сложность заключается в сохранении в составе катализатора активной M1-фазы, поскольку для ее формирования чрезвычайно важны условия синтеза. Одним из наиболее универсальных носителей является SiO₂, так как на стадии синтеза и путем последующих обработок возможно варьирование в широких пределах текстурных характеристик и кислотно-основных свойств поверхности. В [1] показано, что при добавлении 25 % SiO₂ различной природы лучше всего использовать силикагель с заранее сформированной структурой. Так как соотношение Nb/Mo критично при формировании активной M1-фазы, то при синтезе носителя целесообразно вводить избыточное количество ниобия, поскольку ниобий способен встраиваться в структуру SiO₂ [2]. Однако заранее рассчитать это количество не представляется возможным.

В данной работе исследуется влияние соотношения Nb/Si в диапазоне от 0 до 0,15 в носителе Nb-SiO₂ на каталитические характеристики полученного на его основе композита, содержащего 50% MoVTeNbO_x в реакции окислительного дегидрирования этана.

Носитель готовился золь-гель методом путем смешения тетраэтоксисилана с оксалатом ниобия или раствором щавелевой кислоты при комнатной температуре. Сушился в сушильном шкафу при 130-150 °С в течение 6 часов и прокаливался при 650 °С 4 часа. Содержание ниобия варьировалось $n(\text{Nb/Si}) = 0-0,15$. Перед введением в катализатор носители тщательно перетирались до однородного состояния.

Для приготовления смешанных оксидных катализаторов заданного состава Mo₁V_{0,3}Te_{0,23}Nb_{0,12}O_x в раствор парамолибдата аммония, теллуровой кислоты и метаванадата аммония вливался раствор оксалата ниобия (C₂O₄²⁻/Nb = 3), и до начала осаждения добавлялся носитель. Полученную смесь быстро сушили на горячей поверхности и ступенчато прокаливали: 1 – нагрев до 310 °С в воздухе, 2 – нагрев до 600 °С в аргоне и выдержка в течение 2 часов.

В ходе работы определяли удельную поверхность и фазовый состав полученных катализаторов. Каталитические свойства образцов исследовали в проточной установке с on-line хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Опыты проводили в трубчатом реакторе при атмосферном давлении при температурах 400-450 °С в неподвижном слое катализатора (фракция 0,25–0,5 мм). Исходная реакционная смесь имела состав C₂H₆ : O₂ : N₂ = 10 : 10 : 80 (в об. %).

По мере увеличения содержания ниобия в SiO₂ площадь удельной поверхности проходит через максимум при Nb/Si = 0,018 и составляет 509 м²/г, та же зависимость наблюдается для полученных на их основе композитов, содержащих 50% MoVTеNb с максимальной S_{уд.} = 131 м²/г (Таблица 1). Согласно данным РФА, с увеличением содержания ниобия в SiO₂ содержание активной фазы М1 почти не меняется. Для всех синтезированных образцов получены зависимости селективностей от конверсии этана. В таблице 1 приведен выход этилена при конверсии этана 70 %.

Табл. 1. Выход этилена и удельные поверхности массивного и нанесенных катализаторов

Образец	Массивный MoVTеNbO	Nb/Si в 50Mo ₁ V _{0,3} Te _{0,23} Nb _{0,12} O _x /Nb-SiO ₂			
		0	0,018	0,052	0,15
Y _{C₂H₄} , % (X=70%)	62	59	60	58	54
S _{уд.} (Nb-SiO ₂), м ² /г	-	255	509	495	411
S _{уд.} , м ² /г	5	67	131	87	25

Таким образом, содержание ниобия в SiO₂, который используется для получения композита с 50 % MoVTеNbO_x, оказывает влияние на каталитические характеристики в реакции окислительного дегидрирования этана.

1. Бондарева В.М., Лазарева Е.В., Кардаш Т.Ю., и др. Окислительное дегидрирование этана на VMoTeNbO/SiO₂ катализаторах. Влияние исходного соединения носителя на физико-химические и каталитические свойства // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. №. 2. С.92-99.

2. Lima L.F.D.S., Coelho C.R., Gomes G.H.M., et al. Nb₂O₅/SiO₂ mesoporous monoliths synthesized by sol-gel process using ammonium niobate oxalate hydrate as porogenic agent // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 93. №. 1. P. 168-174.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0035).

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Гребенева Т.Е., Крапивко А.Л.

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
grebenevatanya@yandex.ru*

Гидрогели используются для контролируемой доставки лекарств, имплантируемых устройств с памятью формы, тканевой инженерии и регенеративной медицины. Альгинат натрия (рис. 1.) является классическим компонентом гидрогелей [1].

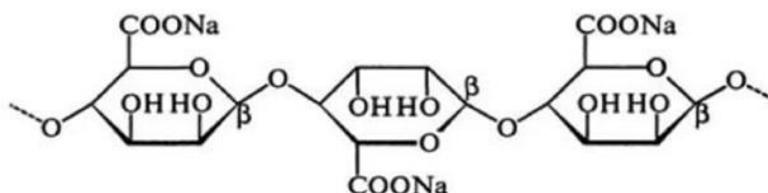


Рис. 1. Структура альгината натрия

Была проведена серия опытов (табл. 1.) получения гидрогеля с разными концентрациями альгината натрия и хлорида кальция в качестве сшивающего агента и проведены измерения вязкости на ротационном вискозиметре.

Табл. 1. Приготовление гидрогелей с разными концентрациями альгината натрия и хлорида кальция

№ опыта	Альгинат натрия		Хлорид кальция		Конц. альгината натрия, %масс.	Конц. CaCl ₂ , моль/л	Вязкость, сП
	м, г	V, мл	м, г	V, мл	С, %масс.	С, моль/л	
1	0,2	100	0,052	4,65	0,2	0,1	1640
2	0,4	100	0,11	9,5	0,4	0,1	11350
3	0,6	100	0,16	14	0,6	0,1	11500
4	0,2	100	0,052	9,3	0,2	0,05	1520
5	0,4	100	0,11	19	0,4	0,05	2340
6	0,6	100	0,16	28	0,6	0,05	9550

Увеличение вязкости гидрогелей при увеличении концентрации сшивающего агента (рис. 2.) связано с увеличением молекулярной массы гидрогеля. В дальнейшем данные гидрогели и пленки, которые можно из них получить, могут быть использованы в качестве биосенсоров. В гидрогель возможно вшить электроды, которые будут определять содержание глюкозы в поте.

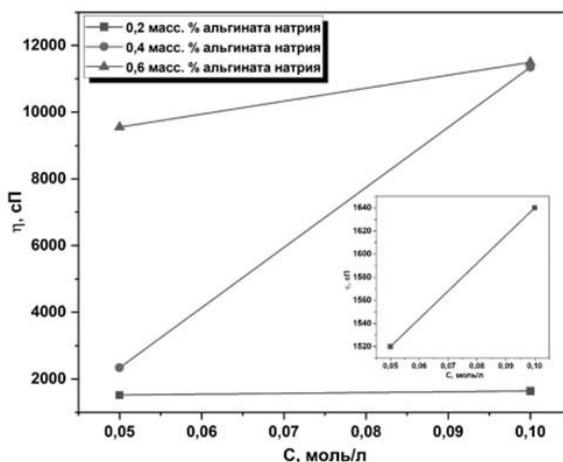


Рис. 2. Зависимость вязкости геля от концентрации хлорида кальция для 0,2%масс., 0,4%масс., 0,6%масс. р-ра альгината натрия

1. Верещагин А.Л., Морозова Е.А. Южно-сибирский научный вестник. №5. 2020.

СИНТЕЗ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ $AgInSnPbBiTe_5$

Денисов Д.В., Волков М.П., Шаренкова Н.В., Шахов Ф.М.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

d.denisov@mail.ioffe.ru

Перспективным направлением развития материаловедения является получение и исследование полиэлементных соединений, содержащих 5-6 компонентов в значительных концентрациях (от 5 до 35%) и характеризующихся высокой энтропией смешения (high-entropy alloys - HEA) [1]. Такие высокоэнтропийные соединения обладают свойствами, важными для технических применений, такими как высокая твердость и коррозионная стойкость [2], а также представляют фундаментальный интерес как перспективные термоэлектрики и сверхпроводники с T_c в гелиевой области температур [3].

Среди HEA особенно выделяется группа многоэлементных соединений, в состав которых, помимо нескольких металлов, входит халькоген. Недавно было синтезирован HEA $AgInSnPbBiTe_5$, содержащий пять металлов в своем составе, имеющий структуру NaCl и являющийся сверхпроводником с $T_c = 3$ К [4]. Ранее в нашей группе был подробно исследован халькогенид $(Pb_zSn_{1-z})_{1-x}In_xTe$ с содержанием трех металлов, в котором была обнаружена существенная зависимость сверхпроводящих свойств от соотношения компонентов, в частности от соотношения Pb/Sn [5].

В данной работе был синтезирован HEA $AgInSnPbBiTe_5$ с различным соотношением содержания Pb/Sn. Синтез образцов проводился в две стадии: сначала смесь порошков исходных элементов с выбранной стехиометрией плавилась при 800 °С в откачанной кварцевой ампуле, затем образцы подвергались отжигу при высоком давлении (параметры изготовления – температура спекания, давление и время спекания указаны в таблице 1).

Табл. 1. Параметры синтеза и результаты исследования структуры образцов HEA $AgInSnPbBiTe_5$

Образец	Давление, ГПа	Температура спекания, °С	Время спекания, мин	Параметр основной/примесной фазы, Å	Содержание примесной фазы, в %
$AgInSnPbBiTe_5$	2	600	30	6.323(12)/6.08(2)	15
$AgInSn_{1,33}Pb_{0,67}BiTe_5$	5	500	30	6.293(11)/6.075(15)	≈15-20

Полученные образцы $AgInSnPbBiTe_5$ различной стехиометрии были исследованы с помощью

рентгенофазового анализа ($\theta - 2\theta$ сканирование) на рентгеновском дифрактометре ДРОН - 3 ($\text{CuK}\alpha$ - излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Рентгеновское исследование показало, что поликристаллические образцы состоят из двух фаз со структурой NaCl, при этом постоянная решетки основной фазы (содержание которой более 80%) больше, чем параметр второй фазы. Отметим, что постоянная решетки основной фазы в сверхпроводящих образцах, исследуемых в данной работе, близка к постоянной решетки для однофазного образца AgInSnPbBiTe_5 ($a = 6.25546(11) \text{ \AA}$) из работы [2].

Дифрактограмма образца AgInSnPbBiTe_5 представлена на рис.1.

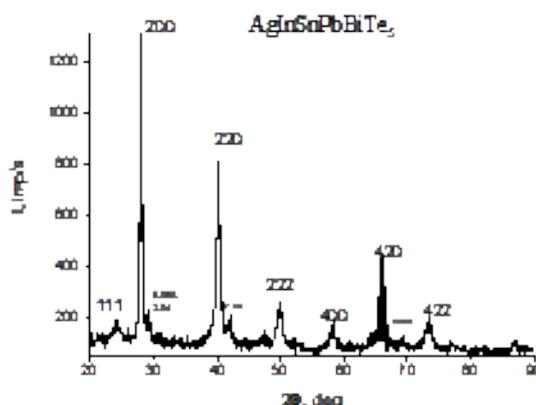


Рис. 1. Дифрактограмма образца AgInSnPbBiTe_5

Температурные $R(T)$ и магнитопольевые $R(H)$ зависимости сопротивления от в НЕА AgInSnPbBiTe_5 с различным соотношением содержания Pb/Sn представлены на рис. 2а, б. В образце AgInSnPbBiTe_5 наблюдается сверхпроводящий переход с $T_c = 1.88 \text{ K}$ (рис. 2а). Для однофазного образца AgInSnPbBiTe_5 из работы [2] критическая температура сверхпроводящего перехода $T_c = 2.55 \text{ K}$. Более низкая T_c в исследуемом образце может быть связана с образованием второй фазы, что может приводить к отклонению стехиометрии от эквиатомного состава. В образце $\text{AgInSn}_{1.33}\text{Pb}_{0.67}\text{BiTe}_5$ наблюдается неполный сверхпроводящий переход (рис. 2а), сильно размытый по температуре ($\Delta T > 1 \text{ K}$). На зависимостях $R(H)$ в AgInSnPbBiTe_5 (рис. 2б) наблюдается возрастание критического поля сверхпроводящего перехода при уменьшении температуры, при этом второе критическое магнитное поле, экстраполированное к $T = 0 \text{ K}$ составляет $H_{c2}(0) = 16 \text{ кЭ}$.

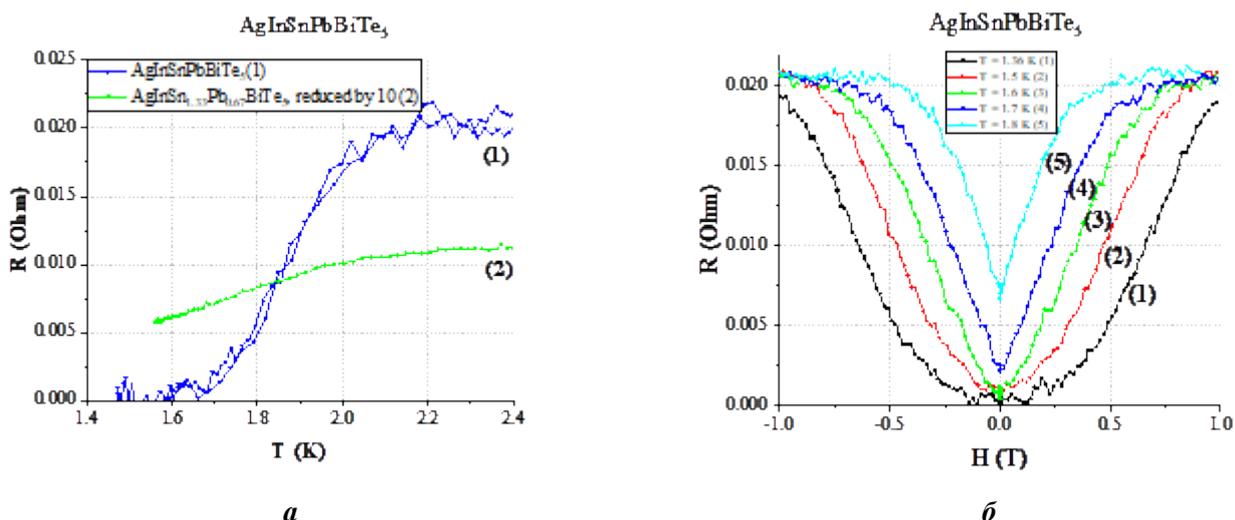


Рис. 2. (а) Температурные зависимости сопротивления в образцах AgInSnPbBiTe_5 и $\text{AgInSn}_{1.33}\text{Pb}_{0.67}\text{BiTe}_5$; (б) магнитопольевые зависимости сопротивления в образце AgInSnPbBiTe_5

В данной работе были синтезированы НЕА AgInSnPbBiTe_5 с различным соотношением содержания Pb/Sn, содержащие две фазы со структурой NaCl. Для стехиометрического состава образование второй фазы может быть вызвано недостаточной величиной давления при отжиге, а в образце $\text{AgInSn}_{1.33}\text{Pb}_{0.67}\text{BiTe}_5$ существенное изменение соотношения $\text{Pb}:\text{Sn} = 1:2$ могло вызвать увеличение содержания второй фазы. Для стехиометрического состава наблюдался резкий

сверхпроводящий переход в с $T_c = 1.88$ К и $H_{c2}(0) = 16$ кЭ.В образцах $AgInSnPbBiTe_5$: при соотношении $Pb:Sn = 1:2$ наблюдается размытый по температуре сверхпроводящий переход; а при соотношении $Pb:Sn = 2:1$ сверхпроводимость не наблюдалась.

1. P. Koželj et al., Discovery of a Superconducting High-Entropy Alloy PRL 2014. 113, 107001
2. Ивченко М.В. и др. Высокоэнтропийные эквиатомные сплавы $AlCrFeCoNiCu$: гипотезы и экспериментальные факты, Журнал технической физики, 2014. Т. 84, 2
3. Yoshikazu Mizuguchi. Superconductivity in High-Entropy-Alloy Telluride $AgInSnPbBiTe_5$, Journal of the Physical Society of Japan 2019. 88, 124708
4. Md. Riad Kasem et al. Tuning of carrier concentration and superconductivity in high-entropy-alloy-type metal telluride $(AgSnPbBi)_{(1-x)}4In_xTe$, Journal of Alloys and Compounds 2022. 920, 166013
5. Denisov D. V. et al. Activation conductivity and superconducting state in solid solutions $(Pb_zSn_{1-z})_{0.8}In_{0.2}Te$ //Physica C 2022. 597, 1354067.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ И РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ В РЕЛАКСОРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ PNT

Дерец Н.К.¹, Левин А.А.¹, Смирнова Т.А.¹, Крылова С.Н.², Лушников С.Г.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск, Россия
nikita.derets@gmail.com

Соединение $PbNi_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (PNT) принадлежит к семейству кубических сегнетоэлектриков-релаксоров с общей формулой $AB_2B''O_3$. Хотя данный кристалл был синтезирован еще в 1960-х годах, систематическое исследование его структуры и свойств началось лишь в последнее время. В недавней работе [1] было показано, что PNT имеет структуру кубического перовскита, и его спектры рамановского рассеяния света близки к спектрам других сегнетоэлектриков-релаксоров. Тем не менее, остаются открытыми вопросы, касающиеся динамики решетки PNT и его поведения при фазовых переходах, что послужило мотивацией для проведения настоящего исследования.

Монокристаллы PNT были выращены методом спонтанной кристаллизации. Рентгеноструктурный анализ, выполненный с помощью порошковой дифракции при температуре 313.5 ± 1 К, подтвердил, что кристаллы PNT имеют перовскитную структуру с пространственной группой $Rm\bar{3}m$ (221) и параметром решетки $a = 4.02679(2)$ Å. Структура и параметры решетки уточнялись с использованием метода Ритвельда и сопоставлением теоретической и экспериментальной дифрактограмм, полученных на порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS) с $CuK\alpha_{1,2}$ -излучением и использованием Ni-фильтра.

Поляризованные спектры рамановского рассеяния света PNT в диапазоне температур 8–400 К были получены с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 (Horiba Jobin Yvon SAS, Франция) при возбуждении твердотельным лазером Spectra-Physics Excelsior (Spectra-Physics, MKS Instruments Inc., США) с длиной волны 532 nm. Основные моды в спектре были идентифицированы как компоненты E1 и A1 поперечного оптического фонона (LO1) и компоненту A1 продольного оптического фонона (LO3), причем компоненты моды TO1 проявляли активность как в VV-, так и в VH-поляризациях. Также была проанализирована угловая зависимость рамановских спектров, что позволило наблюдать анизотропию спектров в PNT. Особое внимание уделено компоненте рассеяния на несмещённой частоте – квазиупругому рассеянию света (QELS), для анализа которого применялись модели лоренциана и затухающего гармонического осциллятора.

Результаты анализа спектров и анизотропии QELS обсуждаются в контексте современных представлений о динамике структурных фазовых переходов в частично разупорядоченных сегнетоэлектриках-релаксорах.

1. Левин А.А., Смирнова Т.А., Обозова Е.Д., и др. Сегнетоэлектрик-релаксор $PbNi_{1/3}Ta_{2/3}O_3$: синтез, структура, спектры комбинационного рассеяния и диэлектрическая восприимчивость // Кристаллография. 2023. Т.65. №.5.С. 722-733.
2. Kim T.H., Kojima S., Ko J.-H. Raman Scattering Study on Relaxor Ferroelectric $Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})-Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ Single Crystals // J. Korean Phys. Soc. 2014. V. 65. No. 7. pp. 1078-1082.
3. Svitelskiy O., Toulouse J., Yong G., et al. Polarized Raman study of the phonon dynamics in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ crystal // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. No. 104107.

**ГИДРОГЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МИКРОЧАСТИЦ
ФИБРОИНА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО КЛЕТОЧНОГО РОСТА**

Дзибло У.Д., Крючкова А.В., Трэйси Ш.Т., Кривошапкина Е.Ф.

*Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
dziblo@scamt-itmo.ru*

Известно, что большинство живых тканей представляет собой строго организованную структуру, состоящую из клеток с определенной морфологией и межклеточного вещества с различными белками. Такая архитектура позволяет органам, сформированным из этих тканей, эффективно поддерживать жизнедеятельность всего организма.

Исследования в области регенеративной медицины сосредоточены на изучении и восстановлении утраченных или поврежденных фрагментов органов и тканей. Существуют различные методики реставрации, однако эти процессы часто являются дорогостоящими и трудоемкими процедурами. В связи с этим сохраняется актуальность разработки новых подходов к созданию эффективных методов восстановления тканей и органов. Также, такие исследования имеют решающее значение в вопросах имплантации и трансплантологии, в виду того, что не всегда есть возможность получить донорские органы.

Настоящее исследование направлено на разработку и изучение свойств гидрогелевых чернил, предназначенных для направленного клеточного роста. Эти чернила будут представлять собой композитный материал, состоящий из двух компонентов: гидрогеля на основе природных полимеров (желатина и альгината), сшитых благодаря физическим взаимодействиям между атомами; а второй компонент — микрочастицы белковой молекулы фиброина, выделенной из коконов тутового шелкопряда. Процесс получения частиц фиброина будет включать дегуммирование шелкового волокна и сольво-термальный синтез с последующей очисткой диализом для повышения биосовместимости. Ориентирование частиц фиброина в геле будет достигнуто путем подбора физических свойств геля и варьирования параметров 3D-печати. Немаловажными характеристиками геля по мимо его пригодности к печати и устойчивости при физиологических параметрах таких, как температура, кислотность/основность и давление, является цитотоксичность. Последняя характеристика особенно важна, поскольку гидрогель будет использоваться в качестве среды для клеточного роста.

Существуют работы, доказывающие эффективное применение композитов на основе желатина, альгината и фиброина в различных комбинациях [1-2]. Гидрогель представляет собой оптимальную среду для клеточного гомеостаза благодаря своей влажности и пористости, что обеспечивает необходимые условия для клеточного роста и пролиферации [3]. А добавление в раствор фиброина усиливает эти свойства [4].

1. Das S., Pati F., Choi Y., et. al. Bioprintable, cell-laden silk fibroin–gelatin hydrogel supporting multilineage differentiation of stem cells for fabrication of three-dimensional tissue constructs // *Acta Biomaterialia*. 2015. V. 11 P. 233-246.

2. Li H., Li N., Zhang H., et. al. Three-Dimensional Bioprinting of Perfusable Hierarchical Microchannels with Alginate and Silk Fibroin Double Cross-linked Network // *3D Printing and Additive Manufacturing*. 2020. V. 7 N. 2. P. 78–84.

3. Dubbin K., Hori Y., Lewis K.K., and Heilshorn S.C. Dual-Stage Crosslinking of a Gel-Phase Bioink Improves Cell Viability and Homogeneity for 3D Bioprinting // *Advanced healthcare and materials*. 2016. V.5. I. 19. P. 2488-2492.

4. Kundu B., Rajkhowa R., Kundu S.C., Wang X. Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations // *Advanced Drug Delivery Reviews*. V. 65. I. 4. P. 457-470.

**МУЛЬТИГРАФЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Дивицкая Д.А., Иванов А.В., Максимова Н.В., Авдеев В.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
divitskayadasha@gmail.com*

Мультиграфеновые материалы широко применяются для изготовления уплотнительных изделий, а также являются перспективными сорбентами нефти с водной поверхности. Мультиграфеновые материалы производят на основе терморасширенного графита, который получают путем термообработки окисленного графита, содержащего большое количество кислородных групп.

По данным ИК-спектроскопии эти группы сохраняются и после термообработки, что приводит к высокому сродству поверхности ТРГ с водой [1]. При этом материал получается достаточно гидрофильным, что ухудшает его герметизирующую способность по отношению к водным средам и селективность сорбции нефти с поверхности воды. Чтобы улучшить свойства материала, можно модифицировать его поверхность кремнийорганическими соединениями, увеличив тем самым гидрофобность. Одним из способов может быть нанесения покрытия на основе тетраэтоксисилана [2].

В данной работе покрытия наносились путем пропитки образцов в органических растворах тетратоксисилана с добавлением водного раствора аммиака в качестве катализатора. В качестве органических растворителей для тетратоксисилана использовались изопропиловый спирт, ацетон, бензол и гептан. В растворе молекулы тетратоксисилана частично гидролизуются и конденсируются в кластеры с неполярными этокси-группами. Образовавшиеся частицы перекрывают кислородные группы на поверхности материала из ТРГ, увеличивая его гидрофобность. [2] Наличие покрытия на поверхности образцов подтверждено сканирующей электронной микроскопией (рис. 1).

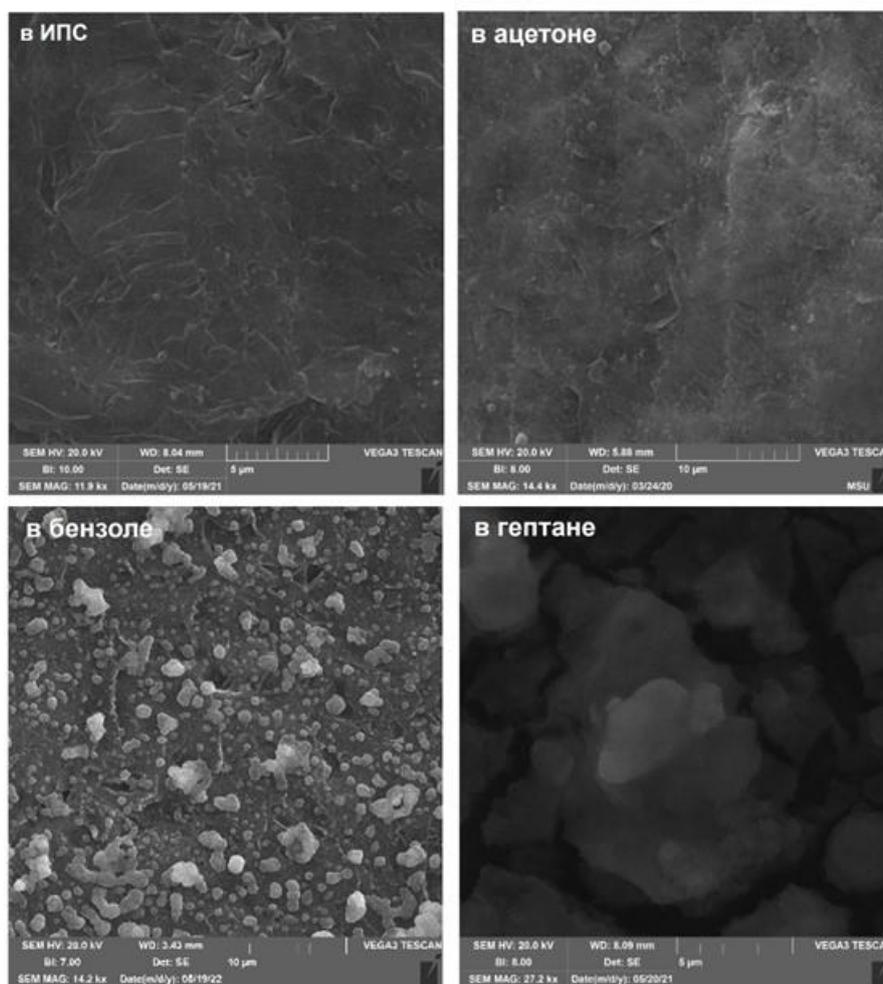


Рис. 1. Изображения СЭМ покрытий на основе тетраэтоксисилана, сконденсированного в различных растворителях

Смачиваемость материала определялась посредством измерения динамического угла смачивания, измеренного на силовом тензиометре. Для немодифицированных образцов эквивалентный динамический угол смачивания уменьшается от 40° до 0° в течение измерения, что указывает на гидрофильность образцов и впитывание ими жидкости. Для модифицированных образцов эквивалентный динамический угол смачивания водой составляет 80° - 100° , что указывает на увеличение гидрофобности материала.

По полученным данным измерения динамических углов в жидкостях с различной поверхностной энергией (вода, глицерин, формамид, октан) была определена полярная и дисперсионная составляющие полученного покрытия (Табл. 1). Полярная и дисперсионная составляющие поверхностной энергии твёрдого тела коррелируют с полярной и дисперсионной составляющей поверхностной энергии жидкости и косинусом угла смачивания. Так же была

исследована кинетика сорбции полярных и неполярных жидкостей немодифицированными и модифицированными образцами.

Табл. 1. Полярная и дисперсионная составляющие поверхностной энергии материала без покрытия и с покрытием, полученным в различных растворителях.

Растворитель	σ_s^p , мН/м	σ_s^D , мН/м
Без покрытия	19,8	19,8
ИПС	5,8	23,0
Ацетон	1,4	16,8
Бензол	3,6	17,6
Гептан	1,0	22,1

Таким образом, нанесение покрытия из сконденсированных частиц на основе тетраэтоксисилана приводит к заметному уменьшению полярной составляющей энергии поверхности материала из ТРГ по сравнению с немодифицированным материалом. В то же время уменьшение полярности растворителя, в котором происходила конденсация тетраэтоксисилана, также приводит к снижению полярной составляющей материала от 5,8 мН/м (для изопропилового спирта) до 1,0 мН/м (для гептана).

1. Lutfullin M.A. etc. Petroleum products and water sorption by expanded graphite enhanced with magnetic iron phases // Carbon. 2014. V. 66. P. 417-425.

2. Yang X. etc. Controlled hydrophilic/hydrophobic property of silica films by manipulating the hydrolysis and condensation of tetraethoxysilane // Applied Surface Science. 2016. V. 376. P. 1-9.

Исследование выполнено в рамках работ по теме № АААА-А21-121011590086-0 гос. задания «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности».

ЗАЩИТНЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ НАНОАЛМАЗАМИ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Евдокимова Е.Н., Кочина Т.А.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

Разрушение металлических конструкций под действием естественных процессов биообрастания и коррозии является глобальной проблемой, приводящей к уменьшению срока эксплуатации и увеличению финансовых издержек [1]. Одним из путей решения данной проблемы является применение защитных покрытий на основе эпоксидной смолы, ввиду ее хороших физико-механических свойств, с добавками модифицированных углеродных наноструктур, в частности наноалмазов. Модифицированные наноалмазы представляют собой особый класс материалов, сочетающих в себе свойства алмаза и специфические свойства соединения-модификатора, что расширит области практического применения ДНА в том числе в качестве эффективных наполнителей для создания антикоррозионных и противообрастающих покрытий [2].

Целью данного исследования является разработка новых защитных покрытий с повышенной гидрофильностью на основе циклоалифатической эпоксидной смолы и модифицированных наноалмазов.

На первом этапе работы, с целью исследования влияния на смачиваемость поверхности модифицированных наноструктурированных углеродных частиц, был проведен синтез гидрофильными молекулами полиэтиленгликоля (ПЭГ, молекулярная масса 6000 г/моль) наноалмазов детонационного синтеза (ДНА). На первой стадии синтеза был получен связующий агент по реакции ПЭГ с 3-(Триэтоксисил)пропилизотиоцианатом (ТЭСПИ) путем взаимодействия изоцианатного фрагмента молекулы ТЭСПИ и ОН-группы ПЭГ с образованием карбаматной группы. Второй этап синтеза заключался во взаимодействии полученного соединения с ДНА с образованием связей –O–Si– за счет взаимодействия этоксигрупп молекулы связующего агента и гидроксильных групп на поверхности ДНА. Полученные модифицированные наночастицы были исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ.

На втором этапе работы модифицированные полиэтиленгликолем наноалмазы были введены в

циклоолифатическую эпоксидную матрицу в количестве 5 мас. % с наполнителями: диоксидом титана (5 мас. %) и слюдой-мусковит (30 мас. %). Отверждение достигалось полиэфираминным отвердителем Т-403. Полученное покрытие характеризовалось высокими физико-механическими показателями: твердостью (0,58 усл. ед.), адгезией к металлической подложке (1 балл), прочностью при ударе (55 см) и изгибе (1 мм). Введение модифицированных полиэтиленгликолем наноалмазов в состав эпоксидной матрицы также привело к снижению краевого угла смачивания (с 76° до 62°) по сравнению с покрытием с немодифицированными наноалмазами.

Полученное покрытие было исследовано на устойчивость к атмосферной коррозии в природных условиях Южно-Китайского моря (г. Ханой, СР Вьетнам). После 6 месяцев экспозиции на покрытиях отсутствовали отслаивания и трещины, единичные точечные следы коррозии были обнаружены на образце с закрытого стенда. На образце с открытой площадки следов коррозии обнаружено не было. В настоящее время испытания продолжаются.

1. Ahmad D. et al. Hydrophilic and hydrophobic materials and their applications // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2018. V. 40. № 22. P. 2686–2725.

2. Hu H. et al. Surface modification and disaggregation of detonation nanodiamond particles with biodegradable polyurethane // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. V. 563. P. 302–309.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНОВ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ ОБЩЕГО И СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Григорьева А.А., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
enegorov@mail.ru*

В настоящее время к резинотехническим изделиям предъявляются повышенные требования к эксплуатационным характеристикам [1, 2, 3]. Среди полимерных материалов, способных повысить эксплуатационные свойства резин, представляют интерес полиизобутилены [4, 5]. В связи с этим нами изучено влияние полиизобутиленов марок П-30 и П-200 на физико-механические характеристики резины на основе каучуков общего и специального назначения.

Основой исследуемой резиновой смеси с серной вулканизирующей системой служили синтетические каучуки общего – дивинилстирольный ДССК-628 В с вязкостью МБ₁₊₄ (100 °С) 77±7 ед. Муни и массовой долей связанного стирола 24-30% (ТУ 20.17.10-213-05766801-2019, ПАО «Нижекамскнефтехим») и специального – хлорбутилкаучук ХБК-139 с вязкостью МБ₁₊₈ (125 °С) 39 ед. Муни, массовой долей хлора 1,20% (ТУ 20.17.10-096-05766801-2017, ПАО «Нижекамскнефтехим») назначения. Резиновая смесь также включала следующие ингредиенты: вулканизирующий агент (серу), ускорители вулканизации (дифенилгуанидин, 2,2'-добензтиазолдисульфид), активаторы вулканизации (оксид цинка, стеариновую кислоту), противостаритель (нафтам-2), мягчители (битум нефтяной, канифоль, фактис), наполнители (*транс*-полиноборборнен, технические углероды П 514 и П 803, мел природный). Исследуемые полиизобутилены марок П-30 (ТУ 38.303-02-99-2011) и П-200 (ГОСТ 13303-86) производства ОАО «Ефремовский завод синтетического каучука», представляют собой эластичные каучукоподобные продукты с молекулярной массой (2,55-3,90) · 10⁴ и (18-22) · 10⁴, соответственно. В табл. 1 приведены варианты исследуемой резиновой смеси.

Табл. 1. Варианты резиновой смеси

Полиизобутилены	Варианты						
	1	2	3	4	5	6	7
П-30, мас. ч.	-	5,0	10,0	15,0	-	-	-
П-200, мас. ч.	-	-	-	-	5,0	10,0	15,0

Изготовление резиновой смеси осуществлялось путем смешения ингредиентов на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре поверхности валков 60-70 °С в течение 25 мин. Стандартные образцы для определения физико-механических показателей вулканизовали при температуре 150 °С в течение 30 мин в вулканизационном прессе P-V-100-3RT-2-PCD.

Физико-механические свойства вулканизатов представлены в табл. 2.

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

Табл. 2 Физико-механические свойства вулканизатов

Показатели	Варианты						
	1	2	3	4	5	6	7
f_p , МПа	5,8	5,3	4,9	4,5	5,5	5,0	4,8
ε_p , %	380	400	420	450	390	410	430
H , ед. Шор А	56	53	52	51	55	53	52
B , кН/м	27	24	23	21	25	24	23
S , %	22	21	21	21	21	21	22

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твёрдость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку.

Как видно из табл. 2, вулканизаты, содержащие полиизобутилен П-200, обладают лучшими физико-механическими свойствами по сравнению с вулканизатами, включающими полиизобутилен П-30. Возрастание содержания полиизобутиленов приводит к уменьшению в допустимых пределах прочностных свойств вулканизатов (условной прочности при растяжении, твердости, сопротивления раздиру) и увеличение их относительного удлинения при разрыве. При этом эластичность по отскоку вулканизатов практически не изменяется. Показано, что увеличение содержания полиизобутиленов от 5,0 до 15,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков приводит к допустимому уменьшению физико-механических показателей резины.

1. Егоров Е.Н. и др. Исследование эксплуатационных и динамических свойств резины для изделий, работающих в морской воде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2020. Т. 63. № 11. С. 96-102.
2. Ушмарин Н.Ф. и др. Влияние хлорбутилкаучука на динамические свойства резины на основе каучуков общего назначения // Российский химический журнал. 2022. Т. 66. № 1. С. 29-34.
3. Егоров Е.Н. и др. Исследование свойств стойкой к морской воде резины // Росс.хим.журн.2023. Т.67. № 3. С. 11-16.
4. Егоров Е.Н. и др. Влияние полиизобутилена на физико-механические, эксплуатационные, диэлектрические и динамические свойства резины для прокладок рельсовых скреплений // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 5. С. 94-102.
5. Егоров Е.Н. и др. Исследование динамических свойств стойкой к морской воде резины // Журнал Сибирского федерального университета. Сер.: Химия. 2021. Т.14. № 1. С. 38-44.

**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ РГ-96П-10 НА РЕОМЕТРИЧЕСКИЕ
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНЫ**

Ильина Ю.А., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И.

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия
enegorov@mail.ru

В настоящее время одной из актуальных задач является обеспечение звуко- и виброизоляции железнодорожных путей. Для решения этой проблемы применяются прокладки рельсовых скреплений [1 – 5]. Для их изготовления используются резины на основе комбинаций каучуков общего и специального назначения. Нами исследовалась резина, содержащая бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК, изопреновый СКИ-3, бутадиен-нитрильный NBR-6280 каучуки, и влияние наполнителя РГ-96П-10 на реометрические и физико-механические её свойства. Продукт РГ-96П-10 представляет собой высокоуглеродный технический наполнитель (массовая доля углерода 95%) с размером частиц 40-60 мкм, содержанием серы 1,5%, зольностью 2%. В табл. 1 приведены варианты исследованной резиновой смеси с различным содержанием наполнителя РГ-96П-10. Первый вариант резиновой смеси не содержал РГ-96П-10, второй – пятый варианты смеси готовились с использованием РГ-96П-10 в количестве от 5,0 до 20,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков.

Табл. 1. Содержание наполнителя РГ-96П-10 в резиновой смеси

Наполнитель	Варианты				
	1	2	3	4	5
РГ-96П-10, мас. ч.	-	5,0	10,0	15,0	20,0

Резиновую смесь изготавливали на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре валков 60-70 °С в течение 25 мин. Реометрические характеристики резиновой смеси исследовали на реометре MDR 3000 Basic при 143 °С в течение 40 мин. Реометрические характеристики исследуемой резиновой смеси представлены в табл. 2.

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

Табл. 2. Реометрические свойства исследуемой резиновой смеси

Показатель	Варианты резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
M_H , дН·м	18,06	18,06	18,77	19,33	19,67
M_L , дН·м	2,81	2,91	3,09	3,17	3,23
t_s , мин	6,52	7,15	7,21	7,23	7,32
t_{90} , мин	18,60	19,14	19,77	19,86	19,42

Примечание: M_H – максимальный крутящий момент; M_L – минимальный крутящий момент; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – оптимальное время вулканизации

Как видно из данных табл. 2, введение РГ-96П-10 в состав резиновой смеси приводит к увеличению показателей M_H и M_L , а также t_s и t_{90} , что способствует улучшению ее технологических свойств. Результаты исследований физико-механических свойств вулканизатов резиновой смеси (режим вулканизации: 143 °С в течение 20 минут) приведены в табл. 3.

Табл. 3. Физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	Варианты резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
f_p , МПа	13,6	13,0	12,4	11,8	11,1
ε_p , %	370	360	350	330	320
H , ед. Шор А	71	72	73	75	76
B , кН/м	35	31	29	27	26
S , %	18	16	16	16	16

Примечание: f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; H – твердость; B – сопротивление раздиру; S – эластичность по отскоку.

Из данных табл. 3 следует, что увеличение содержания РГ-96П-10 в резиновой смеси приводит к снижению в допустимых пределах физико-механических свойств резины (показателей f_p , ε_p и B). При этом твердость возрастает, а эластичность по отскоку практически не изменяется. Таким образом, улучшенными технологическими свойствами и допустимыми физико-механическими показателями характеризуется резина, содержащая РГ-96П-10 в количестве 20,0 мас. ч. на 100,0 мас. ч. каучуков.

1. Egorov E.N. et al. Effect of Polynorborene on Physico-Mechanical, Dynamic, and Dielectric Properties of Vulcanizates Based on Isoprene, α -Methylstyrene-Butadiene, and Nitrile-Butadiene Rubbers for Rail Fasteners Pads // Journal of Composites Science. 2023. V. 7. N 8. P. 334.

2. Егоров Е.Н. и др. Разработка и исследование резиновой смеси для прокладок рельсовых креплений // Российский химический журнал. 2021. Т.65. №1. С. 56-61.

3. Егоров Е.Н. и др. Исследование влияния *транс*-полиноборнена на свойства резиновой смеси для рельсовых прокладок // Материаловедение. 2021. № 12. С. 11-16.

4. Егоров Е.Н. и др. Исследование влияния кремнекислотного наполнителя Silica 1165 на свойства резины для прокладок рельсовых креплений // Ж. Сибирского федерального университета. Сер.: Химия. 2022. Т. 15. № 1. С. 110-117.

5. Егоров Е.Н. и др. Влияние полиизобутилена на физико-механические, эксплуатационные, диэлектрические и динамические свойства резины для прокладок рельсовых креплений // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 5. С. 94-102.

**ГЕКСАХЛОРОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕН: САМОАССОЦИАЦИЯ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

Егоров С.С., Тупикина Е.Ю., Селютин А.А.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

alar.zeee@gmail.com

Фосфазены — обширный класс органо-неорганических соединений, основой которого служит цепочка атомов фосфора и азота, соединенных кратной связью [1]. Эти соединения отличаются внушительной вариативностью топологии и структуры, и в настоящее время привлекают внимание ученых не только в силу возможности функционализации [2] для получения материалов с заданными свойствами, но и ввиду дальнейшего применения в качестве огнеупорных покрытий, катализаторов реакций присоединения на органическом субстрате и фотофизических свойств, таких как эмиссия синего света, длительная органическая люминесценция [3–4]. В качестве прекурсора для получения веществ с необходимой функциональностью служит гексахлороциклотрифосфазен, получаемый по реакции между пентахлоридом фосфора и хлоридом аммония (Схема 1).

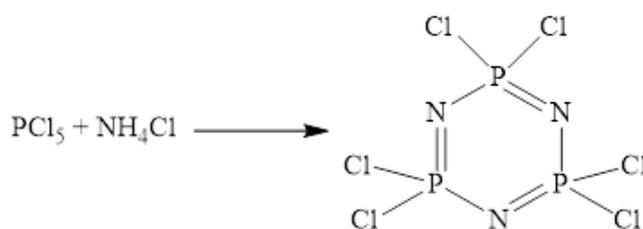


Схема 1. Получение гексахлороциклотрифосфазена

Несмотря на то, что гексахлорциклотрифосфазен — широко известное соединение, ряд аспектов его химии остается малоизученным и требующим дальнейших исследований. Так, было показано, что в твердой фазе это соединение образует ряд нековалентных взаимодействий типа хлор – азот и хлор – хлор [5], однако более детальное рассмотрение не только структуры твердой фазы, но и в целом способности гексахлорциклотрифосфазена к самоассоциации за счет слабых взаимодействий требуют дальнейшего рассмотрения.

В рамках настоящей работы был модифицирован метод синтеза и очистки гексахлорциклотрифосфазена, нацеленной также на быстрое получение монокристаллического образца методом медленной возгонки. Полученный образец был исследован в кристаллической фазе методом рентгено-структурного анализа, а в газовой фазе – методом масс-спектрометрии (рисунок 1). Все исследования подтвердили возможность самоассоциации молекулы. В рамках доклада будут описаны структурные особенности самоассоциатов гексахлорциклотрифосфазена, причины самоассоциации и оценены энергетические характеристики их образования путем моделирования методами квантовой химии: была произведена оптимизация равновесной геометрии гексахлорциклотрифосфазена и его самоассоциатов, а также расчет гармонических частот на уровне теории def2-TZVPD/B3LYP, был произведен топологический анализ электронной плотности, а также были построены: распределение электростатического потенциала на изоповерхности электронной плотности, функция локализации электронов.

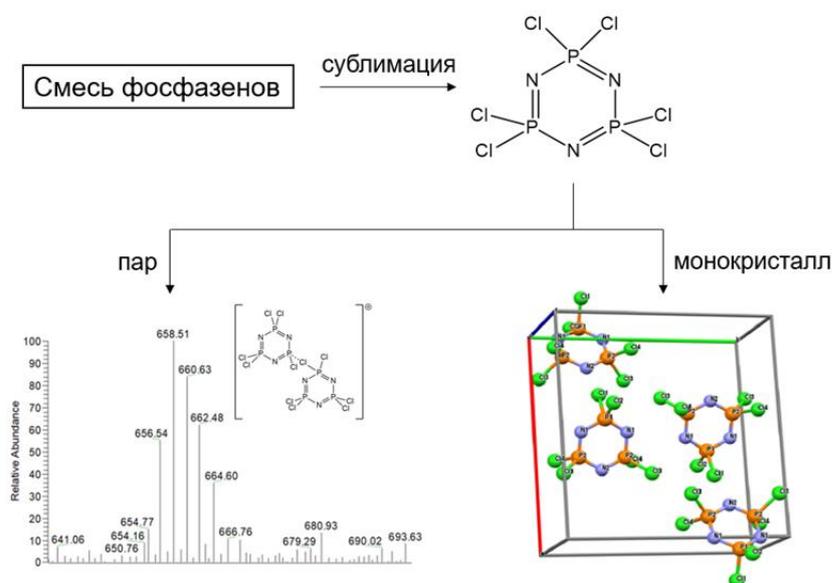


Рис. 1. Иллюстрация методов, подтвердивших самоассоциацию молекул гексахлорциклотрифосфазена в газовой и кристаллической фазах

1. Allcock H.R. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry, Chem. Rev. 72 (1972) 315 – 356.
2. Allcock H.R. et al. The organometallic chemistry of phosphazenes, Polyhedron. 6 (1987) 119–157.
3. Zou W. et al. Preparation and properties of toughened/flame-retardant PA6/glass-fiber composites reinforced by linear polyphosphazene elastomers, Polym. Compos. 46 (2024) 12273 – 12288.
4. Şahin M.E. et al. Coumarin–Phosphazenes: Enhanced Photophysical Properties from Hybrid Materials, Inorg. Chem. 63 (2024) 11006 – 11020.
5. Bowers D.J. et al. Structure and Conformation of the Medium-Sized Chlorophosphazene Rings, Inorg. Chem. 53 (2014) 8874 – 8886.

Работа выполнена при поддержке лидерской программы «Приоритет 2030» на базе Южного Федерального университета.

ГЛИЦИН-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДВОЙНЫХ
ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$

Егоров С.С., Федорова А.В., Ненова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия
alar.zeee@gmail.com

Методом глицин-нитратного горения синтезированы образцы составов $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiMnO}_6$, $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiMnO}_6$ и $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiMnO}_6$. Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлены оптимальные условия прокаливания шихты - температура и время изотермической выдержки, которые определялись условием постоянства фазового состава образцов при изменении условий прокаливания. Установлено, что температура 1450°C и время прокаливания шихты 30 ч являются оптимальными для получения устойчивого фазового состава всех исследованных образцов (рис.1).

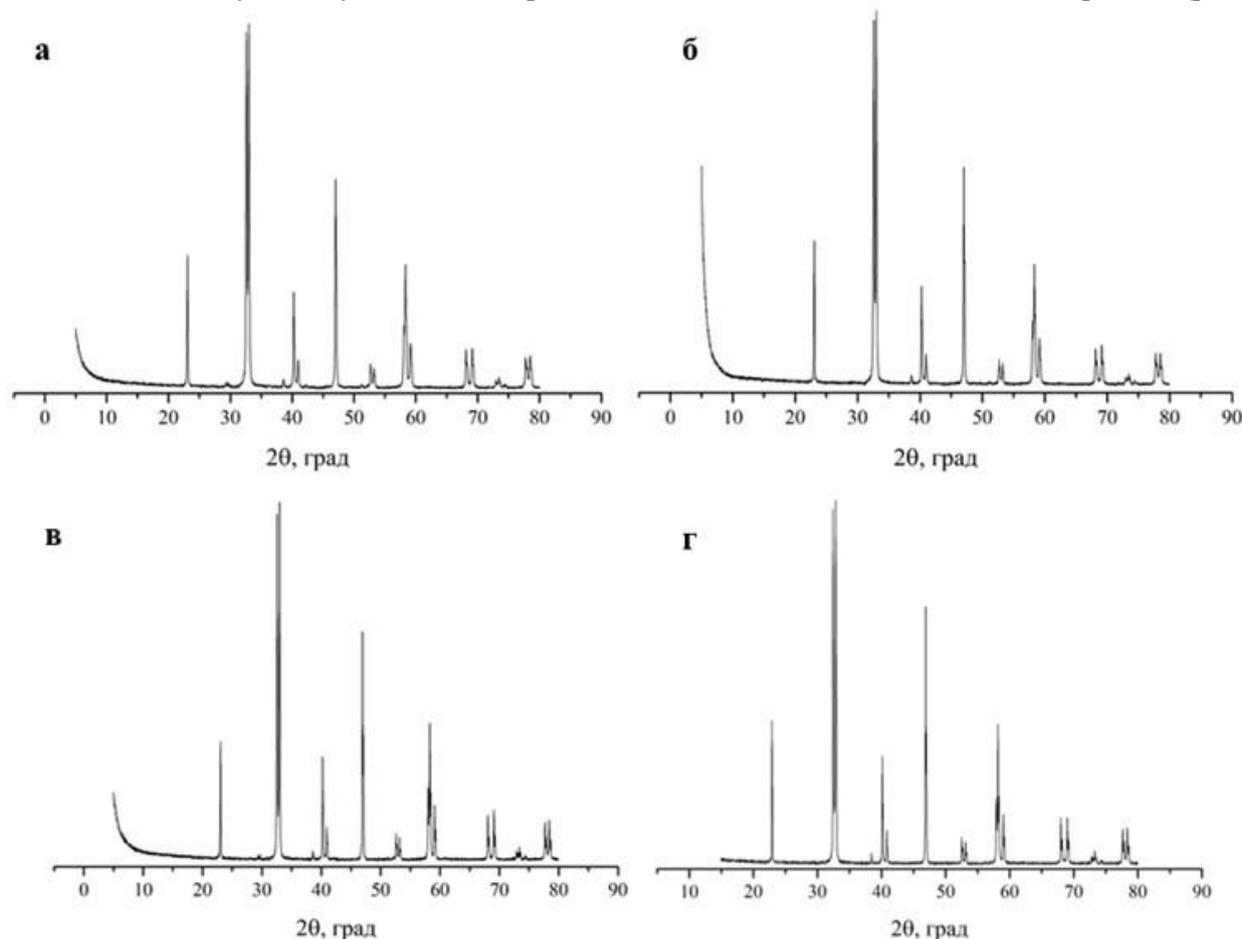
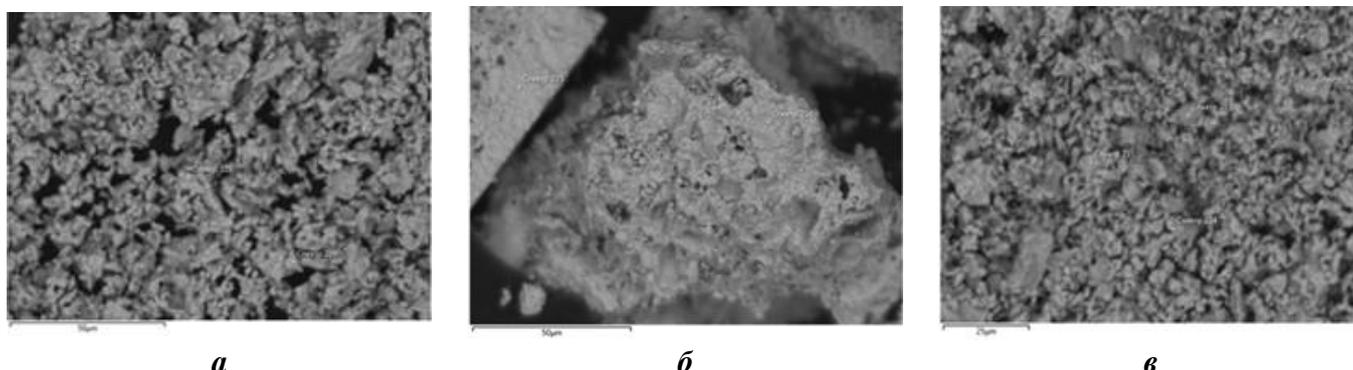


Рис. 1. Дифрактограммы образца $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiMnO}_6$ при различных условиях прокаливания:
а – 10 ч при 1100°C , б – 30 ч при 1100°C , в – 10 ч при 1450°C , г – 30 ч при 1450°C

Полученные образцы охарактеризованы набором инструментальных методов – рентгенофазового анализа, рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии показано, что все атомы входят в структуру образцов даже при максимально высокой температуре.

Из результатов РФА установлено, что по мере увеличения концентрации атомов стронция в образцах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiMnO}_6$ происходит изменение фазового состава. При этом в образце с наименьшим содержанием стронция ($x=0.05$) стабилизируется структура двойного перовскита $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$. В образце $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiMnO}_6$ также стабилизируется только одна фаза двойного перовскита $\text{LaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. Увеличение содержания атомов стронция до 15 мол. % приводит к возникновению фазового расслоения в образце. При этом при малом времени прокаливания (10 и 20 часов) шихты на дифрактограмме образца $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiMnO}_6$ регистрируются дифракционные максимумы кристаллических фаз – LaMnO_3 и La_2NiO_4 . При увеличении времени прокаливания до 30 часов стабилизируется одна кристаллическая фаза $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_3$.

Морфология поверхности образцов изучалась с помощью метода сканирующей электронной микроскопии с построением карт распределения элементов по поверхности. На рисунке 2 представлена микрофотография поверхности образца $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiMnO}_6$, полученного при 1450°C . Как можно видеть, на поверхности первого и третьего образцов наблюдаются частицы мелких размеров. На поверхности второго образца образовались частицы крупных размеров.



а **б** **в**
Рис. 2. Микрофотографии поверхности $\text{La}_{1.95}\text{Sr}_{0.05}\text{NiMnO}_6$ (а), $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{NiMnO}_6$ (б) и $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{NiMnO}_6$ (в)

Исследования проводились в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель».

ВЛИЯНИЕ ЗНАКОПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНИЯ

Егорова К.А., Мариничева К.А., Ракунов П.А.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия

gugutsidze123456@mail.ru

Кристаллический германий (Ge) один из самых широко применяемых материалов в фотоэлектрических преобразователях и устройствах инфракрасной (ИК) оптики, что обусловлено его электрофизическими свойствами и высокой прозрачностью в спектральном диапазоне длин волн 2,5-14 мкм. Образцы Ge для оптики должны соответствовать ряду требований: наличие донорной примеси, низкая плотность дислокаций, а также поверхность кристаллов должна быть подготовлена по оптической технологии, так как параметры поверхности влияют на эксплуатационные параметры и работоспособность готовых изделий из германия [1]. Влияние магнитных полей на свойства полупроводниковых материалов изучалось авторами [2-3], где было выявлено изменение топологии поверхности кристаллов германия и кремния после обработки импульсным магнитным полем.

В настоящей работе представлены результаты исследования параметров шероховатости монокристаллов германия n-типа, выращенных способом Чохральского, подвергнутых воздействию знакопеременного магнитного поля. Магнитное поле (МП) с высокой однородностью создавалось системой постоянных магнитов NdFeB, состоящей из двух концентрически расположенных магнитных цилиндров, (каждый из которых построен по принципу дипольной Хальбах-структуры). Максимальная индукция МП составляла 1,85 Тл, время воздействия поля на кристалл составляло 5 минут. Топография поверхности изучалась методами бесконтактной оптической профилометрии (NanoMap 1000 WLI).

На рисунке 1 представлены профили поверхности монокристаллов германия до и после воздействия магнитного поля, которые демонстрируют немонотонные изменения рельефа и параметров шероховатости поверхности.

С помощью программы Gwyddion, предназначенной для анализа и обработки графических данных, были определены количественные значения параметров шероховатости поверхности: сначала параметры уменьшались, затем, с течением времени увеличивались до значений, близких к исходным.

Процесс изменения топографии поверхности обусловлен перестройкой дефектной структуры кристаллов под действием магнитного поля и образованием примесно-дефектных кластеров в поверхностных слоях и в объеме кристаллов, выявленных методом плазмохимического травления в работе [3]. Постепенно размеры и количество примесно-дефектных кластеров уменьшаются, что

приводит к последующей релаксации параметров поверхности. Полученные результаты позволяют сделать вывод о влиянии магнитного поля на параметры и рельеф поверхности «немагнитных» монокристаллов германия.

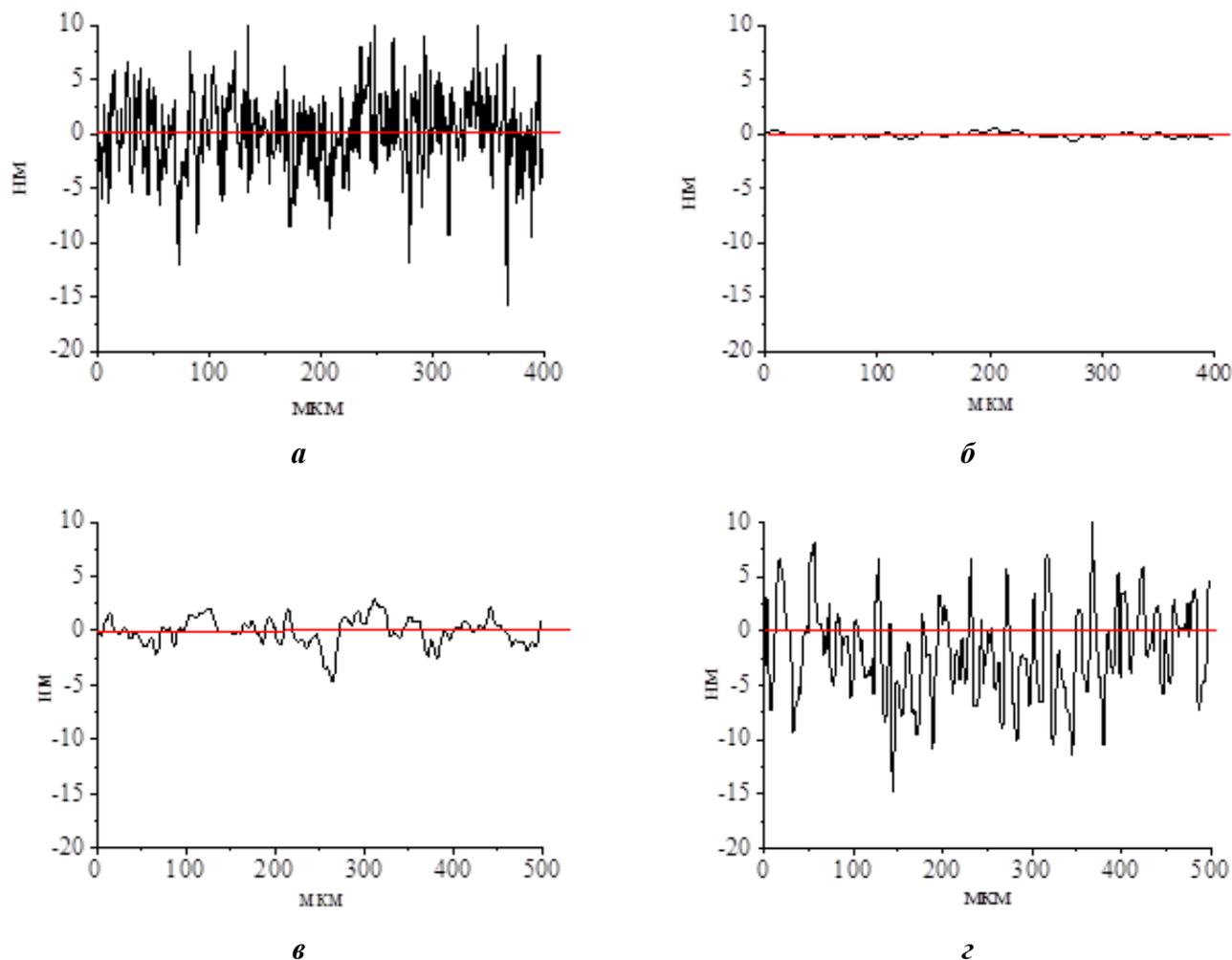


Рис.1. Профили поверхности монокристалла Ge (а – до МП, б – 24 часа после МП, в – 72 часа после МП, г – 600 часов после МП)

1. Иванова А.И. и др. Температурная зависимость оптического пропускания монокристаллов германия // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 177-185.
2. Макара В.А. и др. Вызванные действием магнитного поля изменения примесного состава и микротвердости приповерхностных слоев кристаллов кремния // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. №. 9. С. 1061-1064.
3. Гречкина М.В., Бормонтгов Е.Н. Влияние импульсного магнитного поля на топографические характеристики монокристаллического // Конденсированные среды и межфазные границы. 2017. Т. 19. №. 1. С. 133-139.

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0817-2023-0006 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

ВЛИЯНИЕ ВОДЫ НА МЕХАНИЗМ АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛОНИТРИЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА

Ершов А.А., Тарасов А.Е., Гришук А.А., Подвальная Ю.В., Бадамшина Э.Р.

*Федеральный исследовательский центр Проблем химической физики и медицинской химии РАН,
Черноголовка, Россия
ershov.artem@phystech.edu*

Полиакрилонитрил известен своей склонностью к волокнообразованию, благодаря чему его используют в качестве прекурсора для получения углеволокна. В промышленности ПАН получают радикальной полимеризацией АН, данный метод известен с 50-х годов прошлого столетия и

достаточно подробно изучен.

Анионная полимеризация АН, в свою очередь, изучена относительно мало и в настоящее время привлекает большое внимание исследователей, так как её особенности потенциально способны улучшить прочностные характеристики углеволокна.

Однако при иницировании анионной полимеризации акрилонитрила под действием каталитической системы 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан–этилен оксид интенсивно протекающие побочные реакции приводят к сильному разветвлению ПАНа и снижению способности полимера к волокнуобразованию [1].

В данной работе решили отказаться от вышеназванной каталитической системы и использовать в качестве единственного инициатора 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан. Таким образом, цель представленной работы заключается в исследовании возможности получения линейных ПАН при помощи анионной полимеризации акрилонитрила под действием 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана.

Для этого проводили анионную полимеризацию акрилонитрила в относительно «сухом» и относительно «влажном» ДМСО с содержанием влаги $C_{H_2O} = 0,002$ моль/л и $C_{H_2O} = 0,03$ моль/л соответственно. При этом варьируя концентрацию 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана к концентрации влаги «влажных» условий 1 к 4; 1 к 2; 1 к 1; 2 к 1; 4 к 1.

Результаты ЯМР-спектроскопии показали, что степень разветвления образцов, полученных в «сухих» условиях, приближается к 0 и составляет порядка 0,02, а изменение данной величины с увеличением концентрации инициатора не превышает ошибку измерения. Степень разветвления образцов, полученных во «влажных» условиях, на порядок выше, чем у образцов, полученных в «сухих» условиях. Это говорит о том, что вода участвует в побочных реакциях, которые ведут к разветвлению макромолекулы полимера.

Результаты гель-проникающей хроматографии показали, что средневесовая молекулярная масса образцов полученных в «сухих» условиях составляла порядка 500,000 – 600,000 г/моль и практически не изменялась с увеличением концентрации инициатора. Средневесовая молекулярная масса образцов, полученных во «влажных» условиях в 2,5 раза меньше, чем у образцов, полученных в «сухих» условиях, что также свидетельствует об участии воды в побочных реакциях.

При этом в «сухих» условиях выход полимера возрастал с 17% при минимальной концентрации до 80% при максимальной. Возрастание конверсии с увеличением концентрации инициатора при неизменности молекулярной массы может свидетельствовать о квазистационарной концентрации активных центров.

Таким образом, получение высокомолекулярного линейного ПАН при помощи анионной полимеризации под действием 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана возможно при условии контроля влажности растворителя.

1. Тарасов А. Е. и др. Исследование реакций образования сверхразветвленного полиакрилонитрила под действием новой иницирующей системы на основе бициклического третичного амина и этиленоксида // Высокомолекулярные соединения. 2020. Т. 62. №. 2. С.96-104.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000722-8 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УСИЛЕНИЯ СИГНАЛА ГКР НА ПЕРИОДИЧЕСКИХ/НЕПЕРИОДИЧЕСКИХ СЕРЕБРЯНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Захаров А.П.¹, Шмалько А.В.^{1,2,3}, Бикбаева Г.И.¹, Маньшина А.А.¹

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

²*Санкт-Петербургский национальный исследовательский*

Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

alexzaharov2000forever@gmail.com

Количественный анализ аналитов, включая вредные вещества и маркеры заболеваний, востребован в современном обществе. ГКР-спектроскопия является перспективным методом из-за высокой чувствительности и способности обнаруживать следовые количества веществ. Этот метод

важен для анализа сложных химических соединений и биомолекул благодаря уникальности рамановских спектров и способности детектировать низкие концентрации [1].

Серебро является наиболее подходящим металлом для создания плазмонных структур, поскольку оно обеспечивает наибольшее усиление электромагнитного поля среди всех металлов [2]. Однако сплошные серебряные наноструктуры не всегда демонстрируют максимальное усиление сигнала из-за ограничений в их геометрии. Мы разработали периодические серебряные структуры, которые улучшают усиление ГКР за счёт более эффективного взаимодействия электромагнитного поля с наночастицами [3]. Для их синтеза мы использовали метод ЛИО с применением двух лазерных пучков, которые создают интерференционную картину и регулируют период структур путём изменения угла между лучами.

В данной работе был проведён синтез неперiodических и периодических структур с периодом 1000 нм на лазере с $\lambda=266$ нм. В качестве прекурсора серебра использовался раствор бензоата серебра в метаноле ($C=0,334$ мМ), в качестве подложки – покровное стекло. Период задается углом падения лучей и описывается уравнением $d = \lambda / \sin\alpha$, где λ — это длина волны лазера. α — угол между падающими лучами. СЭМ-изображения серебряных периодических и сплошных структур представлены на рис. 1 а-б. Размер частиц составил 40-50 нм. Результаты EDX и XPS подтвердили, что полученные нами образцы состоят из серебра.

На рис. 1в приведены ГКР-спектры родамина 6G (R6G) ($C=10^{-7}$ г/л) на неперiodической и периодической ($d=1000$ нм) подложках. Видно, что интенсивность пиков за счет периодичности плазмонной структуры существенно выше по сравнению со сплошной структурой.

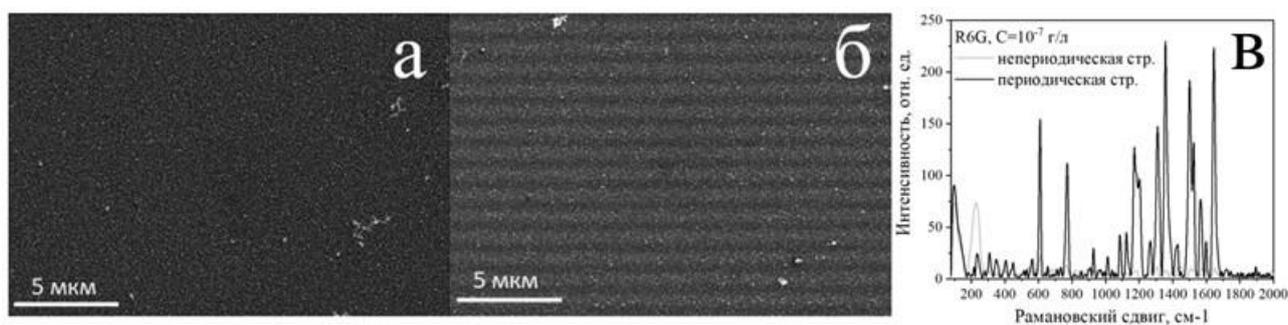


Рис. 1. СЭМ-изображения серебряных неперiodических (а) и периодических структур ($d=1000$ нм) (б), полученных на лазере с $\lambda=266$ нм, спектры ГКР родамина 6G ($C=10^{-7}$ г/л) на неперiodический и периодической ($d=1000$ нм) структурах (в)

Количественной характеристикой эффективности усиления сигнала от подложки является коэффициент усиления, который рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{I_{sample}}{I_{ref}} * \frac{C_{ref}}{C_{sample}},$$

где I_{sample} – интенсивность пика ГКР при определенной концентрации аналита C_{sample} , I_{ref} – площадь пика КРС спектра сравнения при концентрации C_{ref} (10^{-2} г/л). Для расчёта K была использована интенсивность для одного из самых главных пиков родамина 6G - 613 $см^{-1}$ при концентрации 10^{-4} г/л для неперiodических и 10^{-7} г/л для периодических подложек. Результаты расчётов приведены в таблице 1.

Табл. 1. Интенсивности пиков (613 $см^{-1}$) и коэффициенты усиления сигнала ГКР на серебряных наноструктурах

Подложка	Интенсивность пика 613 $см^{-1}$, отн. ед.	Концентрация, г/л	Коэффициент усиления
Стекло	595	10^{-2}	-
Неперiodическая структура, $\lambda=266$ нм	1285	10^{-4}	10^2
Периодическая структура, $\lambda=266$ нм, $d=1000$ нм	154	10^{-7}	10^5

Из рассчитанных коэффициентов усиления установлено, что подложка с периодическими массивами наночастиц серебра позволяет получить дополнительное усиление сигнала ГКР на 3 порядка по сравнению с неперiodическими.

В данной работе проведен синтез периодических серебряных наноструктур с использованием

метода лазерно-индуцированного осаждения под двухпучковой интерференционной картиной. Результаты исследований показали, что использование периодических массивов наночастиц позволяет значительно повысить эффективность усиления сигнала ГКР по сравнению с непериодическими структурами. Полученные данные свидетельствуют о том, что периодические наноструктуры создают благоприятные условия для усиления поверхностных плазмонов, что приводит к значительному увеличению чувствительности метода, позволяя обнаруживать аналиты в очень низких концентрациях.

Таким образом, разработанный подход к созданию периодических плазмонных структур открывает новые возможности для их применения в аналитической химии, биологии и других областях, где требуется высокая чувствительность анализа.

1. Son J. et al. Toward Quantitative Surface-Enhanced Raman Scattering with Plasmonic Nanoparticles: Multiscale View on Heterogeneities in Particle Morphology, Surface Modification, Interface, and Analytical Protocols //Journal of the American Chemical Society. – 2022. – Т. 144. – №. 49. – С. 22337-22351.

2. Khurana, K., & Jaggi, N. (2021). Localized surface plasmonic properties of Au and Ag nanoparticles for sensors: A review. Plasmonics, 16(4), 981-999

3. Gnilitzkiy I. et al. Laser nanostructuring for diffraction grating based surface plasmon-resonance sensors //Nanomaterials. – 2021. – Т. 11. – №. 3. – С. 591.

Работа выполнена при поддержке проекта СПбГУ (ID 118575899).

Авторы выражают благодарность Междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» и Ресурсному центру «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного Парка Санкт-Петербургского Государственного Университета.

SEM исследования образцов были выполнены при поддержке СПбГУ, шифр проекта 118201839.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ С ДОБАВЛЕНИЕМ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Калашникова Е.И.¹, Возняковский А.А.¹, Кидалов С.В.¹, Возняковский А.П.²

¹*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева,
Санкт-Петербург, Россия
kalashnikatja@bk.ru*

В современном мире технологический прогресс требует разработки высокоэффективных монтажных решений, материалов и рабочих жидкостей с акцентом на энергоэффективность. В частности, в области теплопередачи стоит задача создания охлаждающей среды, обеспечивающей эффективное рассеивание теплового потока. Наиболее перспективными кандидатами для этой роли в настоящее время считаются наножидкости (НЖ).

Концепция НЖ была впервые разработана Чой и Истменом (1995). Они описали, что дисперсия наноразмерных металлических и неметаллических частиц в традиционных охлаждающих жидкостях, таких как вода, масло и гликоли, может придавать аномально высокую теплопроводность, что приводит к усилению теплопередачи.

После бума нанотехнологий исследователи получили доступ к новым углеродным наноматериалам, таким как графеновые наноструктуры (ГНС), состоящие из не более 10 слоев графена. Их высокие теплофизические свойства, включая теплопроводность до 5000 Вт/(м·К), вызывают большой интерес. Тем не менее, применение ГНС в практике, включая создание высокоэффективных НЖ, до сих пор ограничено.

В нашей работе исследовались свойства (вязкость, теплопроводность, теплоемкость) НЖ на основе воды, модифицированные малослойным графеном (МГ), синтезированным из глюкозы в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Данная методика позволяет синтезировать большие объемы материала (кг и более) без использования сложного оборудования. Для получения устойчивой суспензии в воде МГ подвергали ультразвуковой обработке в течение 30 минут при температуре 50 °С. Концентрация МГ в суспензии составляла 0,2, 0,4 и 0,8 масс. %.

Было установлено, что использование в качестве добавки МГ в концентрации 0,8 масс. % позволило достичь роста теплопроводности в 2,3 раза при температуре 60 °С по сравнению с исходной водой (рисунок 1). Следует отметить, что отсутствуют значительные изменения вязкости и теплоемкости наножидкостей при различных концентрациях МГ и температурах.

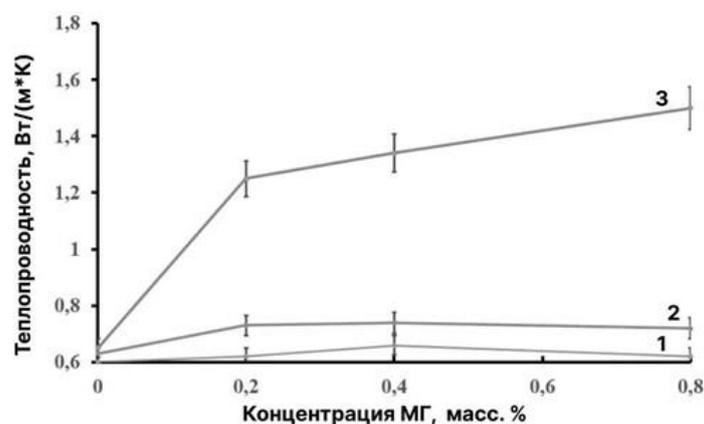


Рис. 1. Результаты измерения теплопроводности наножидкостей в зависимости от концентрации МГ: 1–20 °С, 2–40 °С, 3–60 °С

На рисунке 2 сравнивается экспериментальное значение теплопроводности НЖ, равное 0,8 масс. % при 20°С (поскольку при этой температуре вклад конвекционных потоков жидкости минимален) с использованием расчетов моделей Максвелла, Гамильтона-Кроссера и Хашина-Штрикмана в зависимости от ожидаемой теплопроводности МГ.

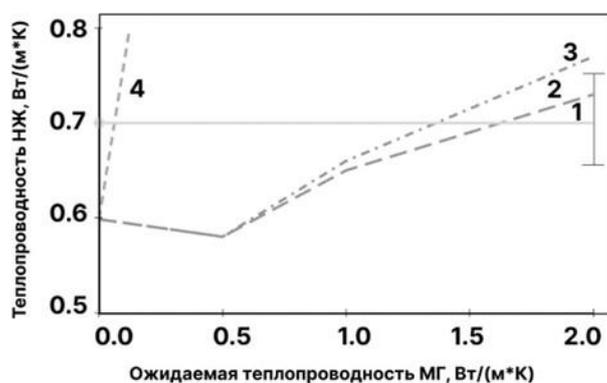


Рис. 2. Результаты расчета теплопроводности НЖ по различным моделям в зависимости от ожидаемой теплопроводности МГ. Точка на оси Y - экспериментально измеренная теплопроводность; 1 – линия для лучшего сравнения экспериментальных и расчетных значений; 2 - расчет по модели Максвелла; 3 - расчет по модели Гамильтона и Кроссера; 4 - расчет по модели Хашина-Штрикмана

Удовлетворительное соответствие результатов расчетов с использованием моделей Максвелла и Гамильтона-Кроссера свидетельствует о том, что частицы МГ распределены в объеме воды в виде агрегатов, а их форма близка к сферической или цилиндрической. Теплопроводность заполнителей МГ может быть оценена в 1,5 Вт/(м·К).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-79-10254).

АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЕВЫЙ КОМПОЗИТ С ВОЛОКНАМИ КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОКРЫТЫМИ ПИРОУГЛЕРОДОМ

Коваль А.Р.^{1,2}, Долгин А.С.², Богданов С.П.¹

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
anastasia.koval8@inbox.ru

Композитные материалы на основе синтетического алмаза представляют интерес благодаря сочетанию таких свойств, как высокое электросопротивление, напряжение пробоя, теплопроводность, твердость, упругие константы и износостойкость. Природные и технические алмазы существуют в виде микронных порошков, для спекания которых требуются дорогие высокотехнологичные установки, что ограничивает формы и размеры изделий. Поэтому широкое развитие получили направления по изготовлению и изучению композитов на основе алмаза.

Стабильность и работоспособность композиционного материала зависят от силы сцепления

между наполнителем и матрицей. В наибольшей степени этому условию удовлетворяет материал алмаз–карбид кремния–кремний. Композиты этого класса имеют высокие физико-механические характеристики, термостойкость, теплопроводность и изготавливаются доступными способами.

В данном исследовании рассматривается разработка методов повышения механических свойств материала алмаз-карбид кремния-кремний, в частности предела прочности на изгиб. Для увеличения данного свойства материала в его состав были введены SiC волокна с пироуглеродным покрытием и без.

В качестве исходных компонентов при изготовлении алмаз-карбид кремниевых образцов использовались алмазные порошки АСМ 28/20 мкм и АС160 250/200 мкм, а также волокна SiC. Формование образцов осуществляли на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа в течение 10 с, а сушку заготовок в течение 8 ч при максимальной температуре 120 °С. Заготовки образцов обсыпали необходимым количеством кремния, затем помещали в вакуумную печь для высокотемпературной обработки (1500–1650 °С), после чего извлекали детали из печи. После термообработки была проведена пескоструйная обработка деталей от технологических загрязнений.

Для повышения свойств композита на SiC волокна наносили пироуглеродный слой по следующей методике: загрузка волокна в реактор, откачивание воздуха из реактора, закачивание в реактор бутана с избыточным давлением 0,1-0,3 атм, установка реактора в печь, разогрев до 800 °С, и выдержка 2 часа

Далее у образцов определяли плотность согласно ГОСТ 2409–95; продольную скорость звука и модуль Юнга резонансным методом на установке ЗВУК-130, а также предел прочности на изгиб согласно ГОСТ Р 50526-93. В таблице 1 представлены измеренные физико-механические свойства полученных образцов.

Табл. 1. Свойства образцов с волокнами

Образец	Плотность, г/см ³	Продольная скорость звука, м/с	Модуль Юнга, ГПа	Предел прочности на изгиб, МПа
SiC волокна	3,26	13781	619	145
SiC волокна // PyC	3,22	13548	592	170

Как видно из полученных данных, у образцов с волокнами карбида кремния покрытыми пироуглеродом предел прочности на изгиб вырос на 15 % по сравнению с образцом с волокнами карбида кремния без покрытий.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-13-00054).

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ZrSiO₄–HfO₂

Ковальчук Н.А.^{1,2}, Кудряшова Ю.С.¹, Осипов А.В.¹

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
n.kovalchuk@yandex.ru

Керамика на основе минералоподобного силиката циркония (циркона) рассматривается как перспективный материал для иммобилизации высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива, содержащих нуклиды редкоземельных и трансплутониевых элементов.

Особое внимание в настоящее время привлекают работы, посвященные синтезу и изучению свойств керамических композитов на основе структур типа монацита (LaPO₄), циркона (ZrSiO₄) или ксенотима (YPO₄).

Данная работа посвящена получению керамических композитов (матриц) на основе системы ZrSiO₄–HfO₂ и изучению их термической и химической стабильности с использованием процесса выщелачивания.

Эта работа выполнена впервые, аналогов в литературе не найдено.

Исходными веществами для получения порошков-прекурсоров (1–x)(H₂SiO₃–ZrO(OH)₂)–xHf(OH)₄, где мольная доля x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8 и 1.0, служили ТЭОС,

ZrOCl₂·8H₂O, HfOCl₂·8H₂O и NH₄OH. Высушенные, измельченные и запрессованные в таблетки порошки композиций обжигали при 850°C 12 ч для обезвоживания и разложения с образованием смеси оксидов ZrO₂, SiO₂ и HfO₂, с формированием ZrSiO₄, а затем спекали при температурах 1000–1300°C по 24 ч для получения керамических композитов (1-x)ZrSiO₄-xHfO₂. Продукты синтеза и спекания анализировали методом рентгенографии; термическое поведение – методом ДСК/ТГ, химическую стойкость – методом выщелачивания в дистиллированной воде.

На рис. 1 представлены кривые ДСК/ТГ порошков-прекурсоров (1-x)(H₂SiO₃-ZrO(OH)₂)-xHf(OH)₄. Эндотермические эффекты на кривых ДСК отвечают потере воды и разложению продуктов синтеза с образованием смеси оксидов ZrO₂ и SiO₂ и формированием ZrSiO₄ при нагревании порошка до 800°C [1]. Наблюдаемые экзоэффекты в интервале 750–880°C отвечают, по-видимому, кристаллизации компонентов в композитах, что подтверждается данными РФА (рис. 2а).

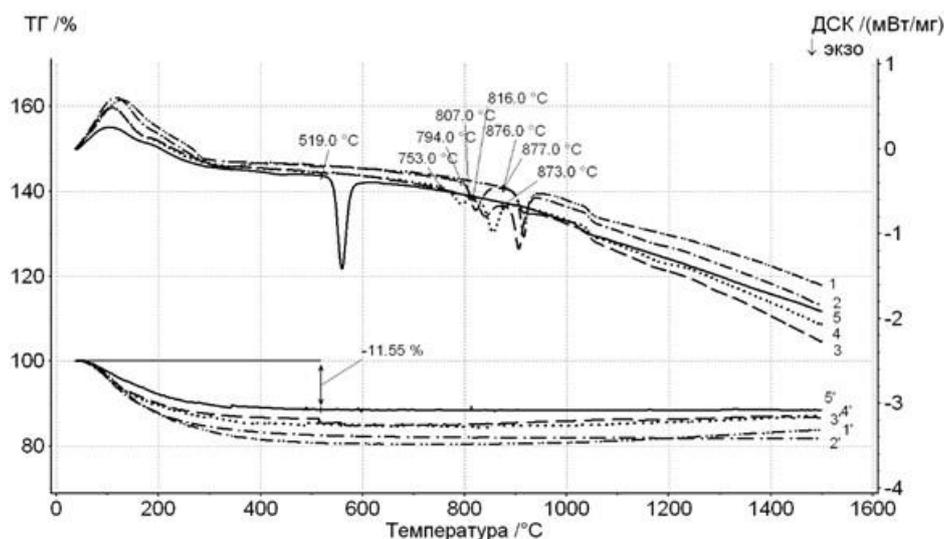


Рис. 1. ДСК кривые порошков-прекурсоров (1-x) ZrSiO₄-xHf(OH)₄, где x = 0.0 (кривая 1, штрих-2-х пунктирная), 0.5 (кривая 2, штрих-пунктирная), 0.7 (кривая 3, штриховая), 0.8 (кривая 4, пунктирная) и 1.0 (кривая 5, сплошная); а также соответствующие кривые ТГ (1', 2', 3', 4' и 5')

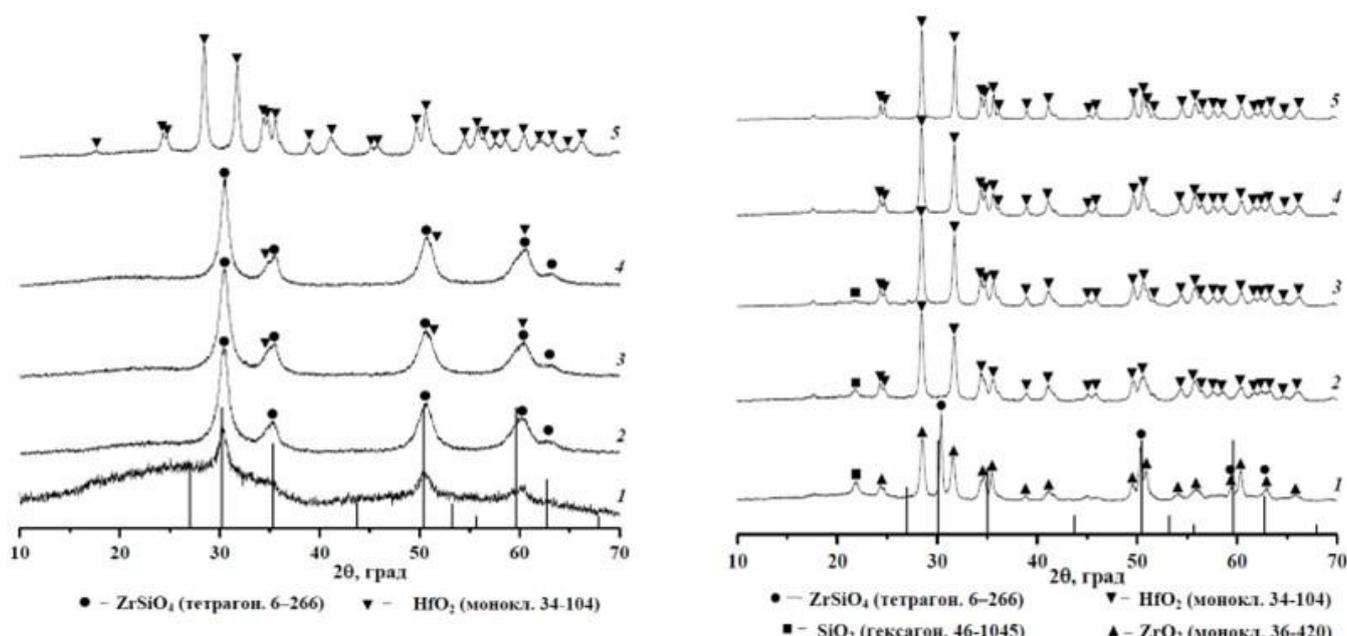


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава (1-x)ZrSiO₄-xHfO₂ после спекания порошков при (а) 850°C 12 ч; (б) 1300°C 24 ч, где x = 0.0 (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма ZrSiO₄ из базы данных ICDD-PDF 2 2022

Спекание образцов при 1300°C приводит к частичному разложению индивидуального циркона на ZrO₂ и SiO₂ (рис. 2б, дифрактограмма 1) и полному разложению в композициях (1-x)ZrSiO₄-xHfO₂

(рис. 2б, дифрактограммы 2–4), в отличие от системы $ZrSiO_4-ZrO_2$, в которой ZrO_2 в композитах стабилизирует структуру циркона. Т.о. композиты ($x = 0.5, 0.7, 0.8$) представляют собой смесь моноклинных твердых растворов $Hf_xZr_{1-x}O_2$ и гексагонального SiO_2 (кварца).

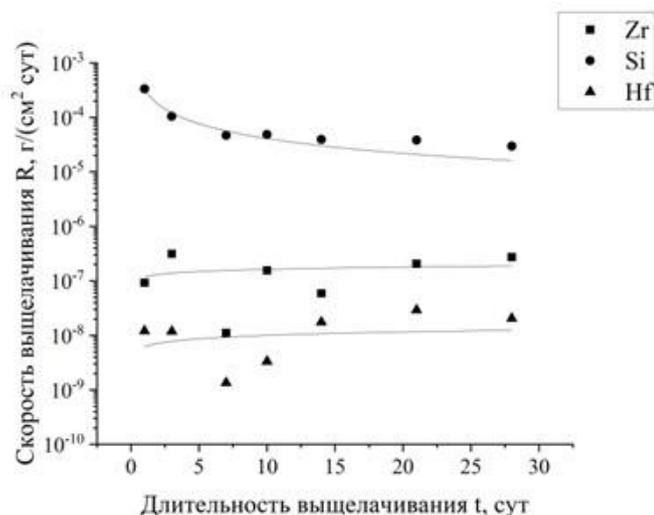


Рис. 3. Временная (t) зависимость скорости выщелачивания (R) Zr, Si и Hf из керамического образца номинального состава $0.2ZrSiO_4-0.8HfO_2$ после спекания $1300^{\circ}C$ 24 ч в дистиллированной воде

Наибольшая скорость выщелачивания на рис. 3 наблюдается для кремния. Это связано, по-видимому, с тем, что оксид кремния после разложения циркона располагается в межзеренном пространстве основной фазы – твердого раствора $Hf_xZr_{1-x}O_2$ – и структурно с ней не связан. Скорости выщелачивания Zr и Hf низкие и лежат в интервале $10^{-6}-10^{-8}$ г/см³·сут.

1. Ugolkov V.L., et al. Sol-gel synthesis of nano-sized powders and fabrication of ceramic composites based on zircon and hafnium oxide // Glass Phys. Chem. 2024. V. 50. № 3. P. 277–285.

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

ГИБКАЯ СВЕТОДИОДНАЯ МАТРИЦА НА ОСНОВЕ НИТЕВИДНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ALGAN/GAN/ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАН, ИЗЛУЧАЮЩАЯ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ДИАПАЗОНЕ

Колесина Д.Е.¹, Кочетков Ф.М.^{1,2}, Фоминых Н.А.¹, Мухин И.С.^{1,2}, Чернышева М.В.³

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский

Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет им. Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

³Университет Париж Сакле, Палезо, Франция

diana666167@gmail.com

Светоизлучающие в ультрафиолетовом диапазоне источники имеют множество применений: в медицине при антибактериальной и антивирусной обработке [1], в агрокультурной отрасли [2], в производстве различных полимеров [3]. Для достижения большинства этих целей используется ртутная лампа, однако в последнее время есть потребность в альтернативных, более экологичных и безопасных для применения источниках. В последние десятилетия хорошо зарекомендовавшим себя материалом для применения при создании ультрафиолетовых источников света являются тонкие пленки соединений AlN , однако тонкопленочные структуры обладают невысокой внешней квантовой эффективностью в ультрафиолетовом диапазоне (около 20% при длине волны 350 нм, [4]), тогда как в видимом диапазоне она составляет более 80 % из-за неравновесных точечных дефектов, увеличения вероятности безызлучательной рекомбинации на прорастающих дислокациях в активной области и проблем с легированием р-типа в сплавах $AlGaN$ с высоким содержанием алюминия.

Альтернативным решением является создание светодиодов на основе нитевидных нано- и микрокристаллов, поскольку такой вид формирования гетероструктуры обеспечивает снижение плотности дефектов, а также отличные механические свойства благодаря высокому аспектному

соотношению длины к диаметру. Кроме того, радиальная структура микрокристалла «ядро-оболочка» с множеством радиальных квантовых ям позволяет минимизировать действие квантового-размерного эффекта Штарка. Для изготовления эластичного устройства нитевидные микрокристаллы могут быть инкапсулированы в силиконовые материалы (например, полидиметилсилоксан) для придания гибкости. Производство гибких матриц на основе нитевидных микрокристаллов, излучающих в ультрафиолетовом диапазоне, открывает новые возможности для производства гибких ультрафиолетовых источников излучения для применения в медицинских целях там, где предполагается нанесение устройства на криволинейную поверхность (например, на кожу). Гибкие источники ультрафиолетового излучения также могут быть изготовлены с помощью технологии органических светодиодов, однако полимерные материалы, используемые при создании такого светодиода, обладают более широким пиком излучения [5], кроме того, органические светодиоды обладают такими недостатками как термическая и химическая нестабильность, деградация электропроводящих слоев при нагрузках на изгиб и поэтому данная технология не подходит для применений, требующих высокой яркости при длительном сроке службы.

Поскольку гибкие излучающие матрицы способны к изгибу, им требуются гибкие прозрачные контакты. Наиболее предпочтительным вариантом является использование углеродных нанотрубок, однако многостенные нанотрубки не обладают достаточной прозрачностью, тогда как одностенные углеродные нанотрубки обладают прозрачностью 80 % (при длине волны 550 нм), превосходной гибкостью и устойчивостью к растяжению, что делает их подходящими для проведения длительных испытаний.

В настоящей работе продемонстрирован процесс изготовления гибкой светодиодной матрицы на основе нитевидных микрокристаллов структуры «ядро-оболочка» AlGaIn/GaN путем инкапсуляции массива в коммерческий силиконовый полимер полидиметилсилоксан Sylgard 184. Инкапсуляция произведена методом гравитационной накрутки в центрифуге с последующим отделением массива от подложки микротомным лезвием. На отделенный массив методом механического трансфера были нанесены слои одностенных углеродных нанотрубок. У полученного устройства были измерены электрофизические и оптические характеристики, было показано, что матрица имеет пик излучения на 350 нм и прозрачность 60 % (при длине волны 700 нм). Таким образом, создан гибкий источник ультрафиолетового излучения, имеющий множество потенциальных применений в медицине, дезинфекции воды и при выращивании растений.

1. Kneiss M. et al. Advances in group III-nitride-based deep UV light-emitting diode technology // Semiconductor Science and Technology. 2011. Т. 26. № 1. С. 014036.
2. Mondal R.K. et al. Recent advances and challenges in AlGaIn-based ultra-violet light emitting diode technologies // Materials Research Bulletin. 2021. Т. 140. С.111258.
3. Chen Y. et al. Review on the Progress of AlGaIn-based Ultraviolet Light-Emitting Diodes // Fundamental Research. 2021. Т. 1. №. 6. С. 717-734.
4. Amano H., et al. The 2020 UV emitter roadmap // Journal of Physics D: Applied Physics. 2020. Т. 53. № 50. С. 503001.
5. Lee D., et al. Realization of Flexible Ultraviolet Organic Light-Emitting Diodes: Key Design Issue // Advanced Photonics Research. 2021. Т. 2. №. 9. С. 2100108.

Работа выполнена при поддержке министерства образования и науки в рамках гранта FSRM-2023–0007.

Постростовая обработка и исследование электрофизических характеристик устройства выполнены Д.Е. Колесиной и Ф.М. Кочетковым при поддержке РФФИ (проект № 23–79-01151 “Эластичная светодиодная мембрана A3B5 нитевидные нанокристаллы/силоксан с растяжимым электродом на основе одностенных углеродных нанотрубок”).

УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Колмакова А.А.¹, Иванов В.К.¹, Баранчиков А.Е.¹, Малкова А.Н.²

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*Федеральный исследовательский Центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,*

Черноголовка, Россия

a.kolmakova@yandex.ru

Углеродные аэрогели – одна из наиболее перспективных форм углерода с монолитной трехмерной сетчатой структурой из частиц аморфного углерода. Это сеть из соединённых шейками

кластеров, которые в свою очередь образованы наночастицами до 10 нм. При этом размер пор внутри отдельных кластеров менее 2 нм, что обеспечивает места для адсорбции ионов, а поры между кластерами от 2 нм до нескольких микрон способствуют быстрой диффузии иона электролита. [1] Нами были получены образцы углеродных аэрогелей пиролизом резорцин-формальдегидных аэрогелей, а также изучено их разрушение при одноосном сжатии.

При получении образцов углеродного аэрогеля можно достичь предела прочности при сжатии до 159 МПа. Углеродные аэрогели жесткие и разрушаются практически без деформации, что видно на деформационных кривых сжатия исследуемых образцов, типичная деформационная кривая приведена на рис. 1.

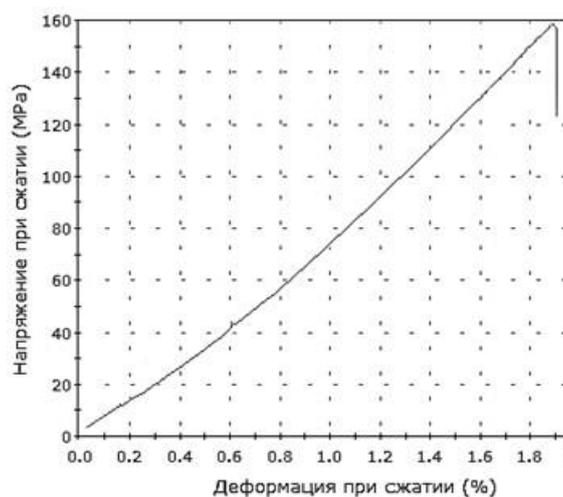


Рис. 1. Деформационная кривая для углеродного аэрогеля

Вид образца углеродного аэрогеля после разрушения представлен на рис 2.

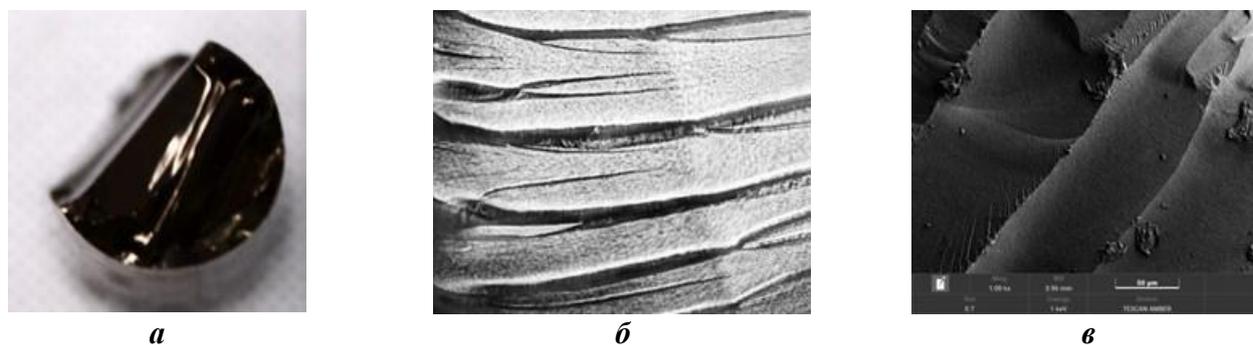


Рис. 2. Вид образца углеродного аэрогеля после разрушения

Наблюдается хрупкое разрушение образцов. Можно предположить, что преимущественным механизмом микроразрушения является необратимое деформирование и/или разрушение стенок каркаса, образованных вторичными частицами и шейками. Также стоит отметить, что для данных типов материалов характерно сильное ослабление прочности от теоретических значений наличием пустот, дефектов, трещин, агрегатов, включений и т. д., влияющее на распространение микротрещин в направлении, ортогональном направлению формирующейся макротрещины.

При сопоставимой площади поверхности, механические свойства углеродных аэрогелей сравнимы или существенно превосходят свойства большинства пористых углеродных материалов.

Полученные углеродные аэрогели перспективны для использования в электрохимических устройствах, в том числе в качестве электродов для электрохимических конденсаторов с двойным слоем (суперконденсаторов) [2].

1. Lee J.H. et al. Highly Porous Carbon Aerogels for High-Performance Supercapacitor Electrodes //Nanomaterials. 2023. Т. 13. №. 5. С. 817.

2. Shao H. et al. Nanoporous carbon for electrochemical capacitive energy storage // Chemical Society Reviews. 2020. Т. 49. №. 10. С. 3005-3039.

ПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ИТТРИЯ ПОЛУЧЕННАЯ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ

Коломиец Т.Ю.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
kolomiets.timofey@gmail.com

Для нанопорошков на основе оксида иттрия, полученных карбонатным методом из раствора нитрида иттрия с использованием гидрокарбоната аммония в качестве осадителя, аналогичным использованному автором для получения прозрачной керамики на основе иттрий-алюминиевого граната методе [1-3], выполнен подбор оптимального состава суспензии и условий полимеризации в процессе получения заготовок методом гелевого литья. В качестве мономера для получения порошковых заготовок использовался акриламид, а в качестве связующего – N,N'-метиленабисакриламид. Полимеризацию проводили термическим методом в термостате. Полученные заготовки сушили при 115 °С до постоянной массы, затем выжигали полимерную основу при 400 °С после чего спекали в вакууме при 1890 °С с выдержкой при максимальной температуре 5 часов (Рисунок 1).

Проведен анализ прозрачных керамических материалов, полученных методом гелевого литья, в сравнении с материалом, полученным методом одноосного прессования. Показано, что использование разработанного способа позволяет получить образцы прозрачной керамики с относительной плотностью более 99,9%, размером зерна 3-5 мкм и линейным светопропусканием в видимой области спектра до 78% без использования спекающих добавок. Свойства керамики на основе оксида иттрия, полученные классическим одноосным прессованием и с использованием метода гелевого литья приведены в таблице 1.

Табл. 1. Свойства керамики на основе оксида иттрия, полученные классическим одноосным прессованием и с использованием метода гелевого литья.

	Одноосное прессование	Гелевое литье
Относительная плотность, %	99,8%	Более 99,9%
Размер зерна, мкм	2-9 мкм	3-5 мкм
Линейное светопропускание на длине волны 720 нм, %	-	78



Рис. 1. Прозрачная керамика на основе оксида иттрия, полученная с использованием метода гелевого литья

1. Коломиец Т.Ю. и др. Синтез и свойства прозрачной керамики ИАГ:Nd, модифицированной оксидом скандия // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. №. 5. С. 552-558.

2. Коломиец Т.Ю. и др. Синтез и спекание нанопорошков лазерного состава $(Y_{3-x}Nd_x)ScAl_4O_{12}$ // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "Новые материалы". 2017. С. 407-408.

3. Коломиец Т.Ю. и др. Синтез и спекание субмикронных частиц ИАГ:Nd, полученных из карбонатных прекурсоров // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. №. 8. С. 890-899.

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00320-24-00.

МОДЕЛЬ «УМНОГО» ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО КОМПОЗИТА, УПРАВЛЯЕМОГО
МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТОМ, С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЕОМЕТРИЕЙ
ПОВЕРХНОСТИ

Амиров А.А.¹, Колюшенков М.А.^{1,2}

¹Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

koliushenkov.ma19@physics.msu.ru

Данная работа посвящена созданию и исследованию «умного» термочувствительного композита с модифицированной поверхностью, управляемого магнитокалорическим эффектом, что открывает

новые возможности для применения в области контролируемого высвобождения лекарственных средств. Композит состоит из слоя термочувствительного полимера Поли-N-изопропилакриламид (PNIPAM), известного своим фазовым переходом при температуре ~ 32 °С, нанесённого на магнитокалорический сплав FeRh. Под воздействием магнитного поля этот сплав способен изменять свою температуру, в результате обратного магнитокалорического эффекта (МКЭ), что, в свою очередь, инициирует фазовый переход PNIPAM и управляет его свойствами без необходимости прямого нагрева, как было показано в ряде работ [1,2]. Ключевая особенность данной работы — модифицирование поверхности FeRh, обеспечивающее контроль над процессом теплопередачи. С помощью лазерной обработки на поверхности были созданы микроструктуры в виде углублений (См. рис. 1), которые задерживают достижение теплового равновесия и локализуют зоны с изменённой температурой. Эта геометрическая модификация позволяет управлять динамикой фазового перехода PNIPAM и поддерживать композит в активном состоянии более длительное время.

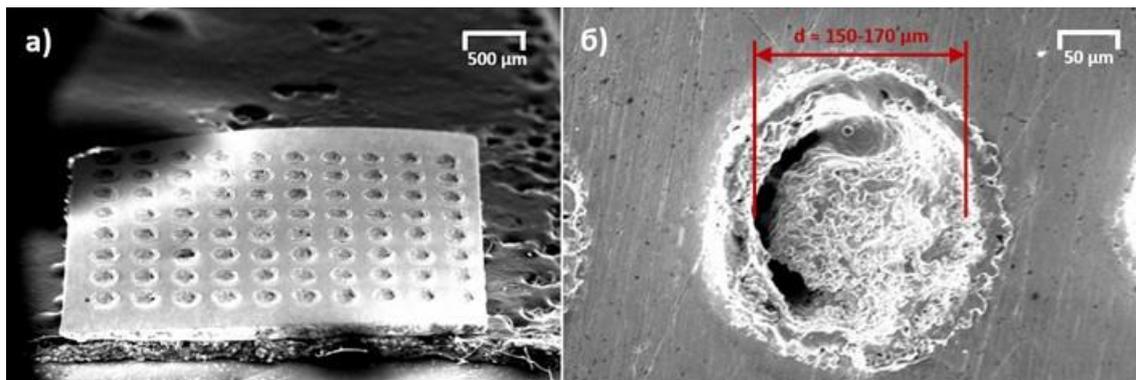


Рис. 1. СЭМ изображения структуры образца FeRh с модифицированной поверхностью

Экспериментально подтверждено, что при воздействии магнитного поля до 1.8 Т поверхность композита можно охладить с 37 до 32 °С, что вызывает фазовый переход PNIPAM из сжатого в гидратированное состояние, обеспечивая высвобождение лекарственного вещества, внедрённого в полимерную матрицу. Моделирование методом конечных элементов в программном пакете COMSOL Multiphysics показало, что благодаря модификации поверхности композита время достижения теплового равновесия увеличивается с ~ 20 мс до ~ 60 мс, что позволяет дольше сохранять локальные зоны в состоянии, пригодном для контроля над высвобождением вещества. (См. рис. 2)

Этот эффект имеет значительное прикладное значение для биомедицинских устройств, позволяя создать неинвазивные системы с точным температурным контролем, ориентированные на управляемое высвобождение препаратов [3].

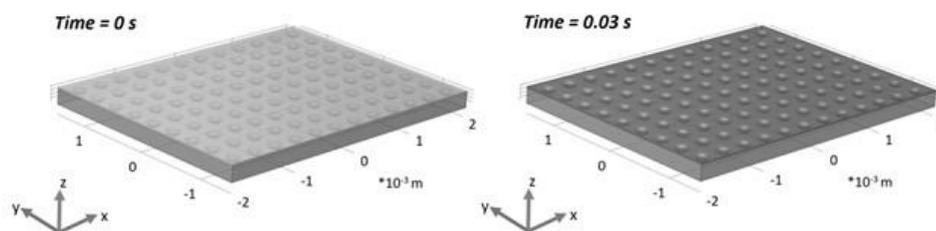


Рис. 2. Результат моделирования процессов теплопередачи в композите в начальный момент времени и через 30 мс после начала охлаждения

В результате исследования продемонстрирована важность геометрии поверхности для оптимизации теплопередачи и увеличения эффективности работы термочувствительных композитов, что подчеркивает их перспективность в области «умных» биоматериалов.

1. Rzaev Z.M.O. et al. Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications // Prog. Polym. Sci. 2007. Vol. 32, № 5. P. 534–595.
2. Amirov A.A. et al. Smart thermoresponsive composite activated by magnetocaloric effect // Mater. Lett. 2021. P. 130626.
3. Xu X. et al. Poly(N-isopropylacrylamide)-based thermoresponsive composite hydrogels for biomedical applications // Polymers (Basel). 2020. Vol. 12, № 3.

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Fe₂CrSe₄

Мамонова М.В., Кондрашова К.С.

Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

kkondrasova952@gmail.com

Среди халькогенидов переходных металлов соединение Fe₃Se₄ рассматривается как перспективная основа для создания постоянных магнитов, не содержащих редкоземельных элементов. Замена железа хромом в Fe_{3-x}Cr_xSe₄ приводит к значительным изменениям магнитных и транспортных свойств. Соединение Fe₂CrSe₄ обладает большим коэрцитивным полем (полуширина петли гистерезиса достигает 15 КЭ при 2 К) и значительным эффектом обменного смещения при температуре ниже 50 К. Предполагается, что обменное смещение в Fe₂CrSe₄ является результатом присутствия областей (кластеров) с короткодействующими корреляциями в ферритмагнитной матрице из-за неоднородного распределения атомов железа и хрома по решетке [1].

В работе [1] были исследованы поликристаллический образец Fe₂CrSe₄, синтезированный в виде кристалла. Кристаллическая структура образца была уточнена в моноклинной сингонии с использованием двух моделей, представленных на рисунке 1 (модель I - пространственная группа I₂/m) и модель II - пространственная группа B2. Атомы переходных металлов (M = Fe или Cr) в Fe₂CrSe₄ расположены внутри октаэдров M₁-Se₆ и M₂-Se₆, образованных шестью атомами Se, в полных слоях (M₁) и в слоях с вакансиями (M₂). Параметры системы для первой модели: a = 6,216 Å; b = 3,568 Å; c = 11,511 Å; β = 91,35°; γ = 90,0°; для второй модели: a = 12,951 Å; b = 6,215 Å; c = 3,567 Å; β = 90,0°; γ = 117,32°.

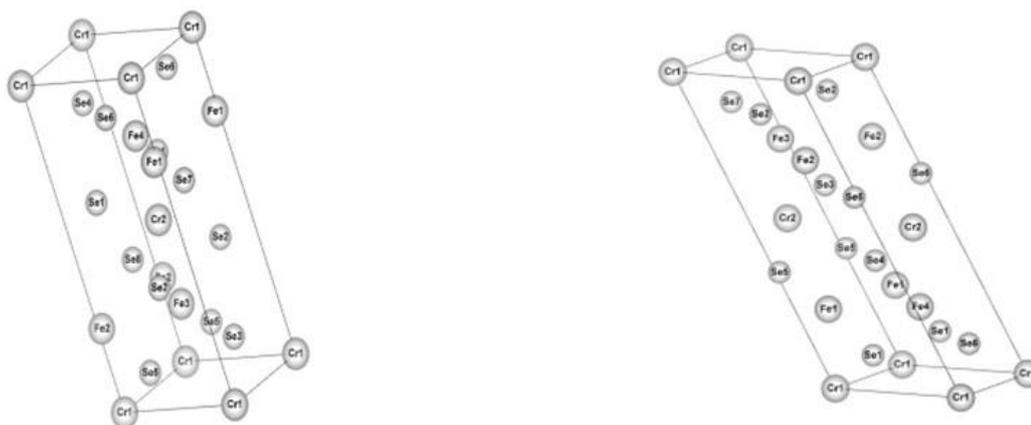


Рис. 1. Слева изображена модель I, справа - модель II

Цель данной работы в рамках первопринципного подхода метода функционала плотности проверить, какая из двух представленных моделей соединения будет наиболее энергетически выгодной. Расчеты проводились с использованием программного пакета VASP [2].

В таблице 1 представлены значения полной энергии суперъячейки для двух вариантов расчетов: без оптимизации, т.е. при изменении положения атомов с сохранением формы и размера ячейки, и с оптимизацией, т.е. с изменением формы и размера ячейки. Расчеты проводились с учетом коллинеарного магнетизма с направлением намагниченности для всех атомов вдоль оси Oz. Рассчитанные значения магнитного момента каждого атома и суммарного магнитного момента также приведены в таблице 1.

Табл.1. Результаты расчета энергии и магнитных характеристик двух моделей структуры Fe₂CrSe₄

	Модель 1	Модель 1 с оптимизацией.	Модель 2	Модель 2 с оптимизацией.
Полная энергия, эВ	-83.98771944	-84.03725118	-83.87199127	-84.04221298
Полная намагниченность, μ _B	14.224	13.052	14.955	12.686
Момент атома Cr	3.077	2.993	3.132	3.012
Момент атома Fe	2.154	1.899	2.311	1.804
Момент атома Se1	-0.068	-0.060	-0.065	-0.076
Момент атома Se2	-0.069	-0.072	-0.073	-0.063

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что более энергетически выгодной будет модель II с оптимизацией. Однако близкие значения полной энергии подтверждают возможность реализации обеих моделей.

1. Komarova V.A. et al. Exchange bias effect and compensation point in the bulk ferrimagnet Fe₂CrSe₄ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2023, V588, N171511.

2. P.G. Kresse, J. Furthmuller, Efficient iterative schemes for ab initio total energy calculations using a plane-wave basis set// Phys. Rev. B. 1996. V. 54. No .16. P. 11169.

3D-ПЕЧАТЬ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИОННОГО НАПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Коробельникова В.А., Гордеев Е.Г., Анаников В.П.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

korabelnikova@ioc.ac.ru

На сегодняшний день аддитивные технологии стали важным промышленным методом производства функциональных изделий. Использование 3D-печати методом наплавления термопластичных полимеров (Fused Deposition Modeling - FFF) в науке и промышленности позволяет быстро изготавливать сложные изделия из высокоэффективных термопластов. Дальнейшее развитие FFF-технологии связано с разработкой новых полимерных материалов в том числе из возобновляемого сырья. Для эффективного применения в химии термопластичные материалы должны обладать высокими эксплуатационными характеристиками: химической устойчивостью и термостойкостью. Кроме этого, материалы для FFF печати должны обладать низкой усадкой в ходе экструзионного наплавления для обеспечения приемлемой размерной точности готовых изделий.

В связи с этим в данном исследовании впервые предложен метод комплексного тестирования FFF-изделий, который предусматривает изучение совместного воздействия нескольких внешних факторов: химического действия, нагревания и механической нагрузки [1-3]. В рамках одного эксперимента проводится систематический анализ общей устойчивости изделий под действием комплекса факторов, что наиболее актуально для реальных химических приложений, поскольку в химическом эксперименте агрессивная среда растворителя и нагрев действуют одновременно. Кроме этого, было проведено систематическое исследование физико-механических характеристик тестовых FFF-деталей, изготовленных из общедоступных термопластов общего назначения (PLA, PETG, PA, PP).

Предложены эффективные проточные химические системы для проведения тонкого органического синтеза, изготовленные методом FFF. Конструкция реактора включает внутренний U-образный канал, по которому продвигается реакционная смесь через слой каталитической массы. Такие реакторы можно использовать, как в одностадийных синтезах, так и в многостадийных процессах, с использованием нескольких реакторов в составе модульных систем. Реакторы были изготовлены из композитных термопластичных материалов – полиамида-6, наполненного углеволокном (PA6-CF) и полипропилена, наполненного стекловолокном (PP-GF30). В качестве модельной реакции для демонстрации возможностей таких FFF-реакторов был выбран процесс каталитического трансферного гидрирования дифенилацетилена. В результате проведения реакции в FFF-реакторах был получен продукт гидрирования с высоким выходом, при этом количество используемого катализатора было значительно уменьшено по сравнению с периодическим процессом. Наряду с этим, непрерывный процесс обеспечивает получение продукта, не загрязненного частицами каталитической массы.

Таким образом, в данном проекте технология FFF была впервые использована для организации процесса трансферного гидрирования в проточном режиме, а предложенную методику испытаний можно применить для оценки устойчивости изделий, изготовленных методом FFF, к воздействию комплекса факторов, что безусловно важно для их применения не только в лабораторных условиях, но и в области промышленного производства.

1. Korabelnikova V.A. et al. Systematic study of FFF materials for digitalizing chemical reactors with 3D printing: superior performance of carbon-filled polyamide // React. Chem. Eng. 2023. 8. 1613–1628.

2. Korabelnikova V.A. et al. 3D printing for safe organic synthesis in mixed liquid/gas-phase chemistry // React. Chem. Eng. 2024. Advance Article.

3. Boiko D.A. et al. Integration of thermal imaging and neural networks for mechanical strength analysis and fracture prediction in 3D printed plastic parts // Sci. Rep. 2022. 12. 8944.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-73-00003).

СТРУКТУРА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ ТЕТРАФТОРОБОРАТА 1-МЕТИЛ-3-ОКТИЛИМИДАЗОЛИЯ, ЗАКЛЮЧЕННОЙ В ПОРАХ АЭРОСИЛА

Котцов С.Ю., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
sergey12-17@yandex.ru

Ионными жидкостями (ИЖ) называют соли, плавящиеся при комнатной температуре. ИЖ нелетучи, хорошо проводят электричество, обладают высокой термической стабильностью и способны растворять широкий спектр веществ. Для практических применений ИЖ удобно заключить в твёрдой пористой матрице, получая ионогели – материалы, в которых свойства ИЖ сочетаются с постоянной формой и механическими свойствами твёрдой фазы. Для пространственной структуры ИЖ характерно упорядочивание частиц под действием кулоновских сил (катионы–анионы) и полярных– неполярных взаимодействий (ионы–алкильные фрагменты).

При заключении частиц ИЖ в нанопоры твёрдой фазы, их пространственная структура искажается под действием эффекта конфайнмента – адсорбции частиц ИЖ на поверхности матрицы и стерических затруднений, – что приводит к существенному изменению свойств ИЖ по сравнению со свободным состоянием. В настоящее время эффект конфайнмента исследован недостаточно хорошо.

В работе были получены ионогели SiO_2 путем пропитки порошка аэросила А380 ионной жидкостью 1-метил-3-октил-имидазолия тетрафторборатом (ОМИМ BF_4). Содержание ИЖ в ионогелях варьировалось от 16,3 до 79.9 мол.%. Конфайнмент ИЖ в Аэросил был подтвержден сдвигом, уширением и расщеплением сигнала ^{19}F ЯМР BF_4^- , а также заметным ($\sim 50^\circ\text{C}$) снижением температуры разложения ИЖ. Частоты колебаний в ИК спектрах отличались для свободной ИЖ и ИЖ в ионогеле, что служит дополнительным подтверждением эффекта конфайнмента. Анализ текстурных характеристик показал, что при добавлении в аэросил ИЖ последовательно адсорбируется в микропорах, мезопорах и межчастичном пространстве, что приводит к качественному и количественному различию наблюдаемых эффектов конфайнмента для ионогелей с различной долей ИЖ.

Измерения ионогелей методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения показали, что в порах твердой матрицы характеристический размер неполярных корреляций (анион – алкил – алкил – анион) частиц ИЖ значительно увеличился, с 21,5 Å в свободной ИЖ до 25,6 Å в ионогеле, содержащем 28.1 мол. % ИЖ. При этом в ионогеле с наименьшим содержанием ИЖ (16.3 мол. %) соответствующие корреляции не наблюдались вовсе, что свидетельствует о сильном искажении структуры ионной жидкости, адсорбированной в микропорах матрицы. Насколько известно авторам, это первое сообщение о регулярных изменениях неполярных корреляций в ионных жидкостях под действием эффекта конфайнмента. Эти структурные корреляции могут быть с лёгкостью изменены путём варьирования доли ИЖ в ионогеле.

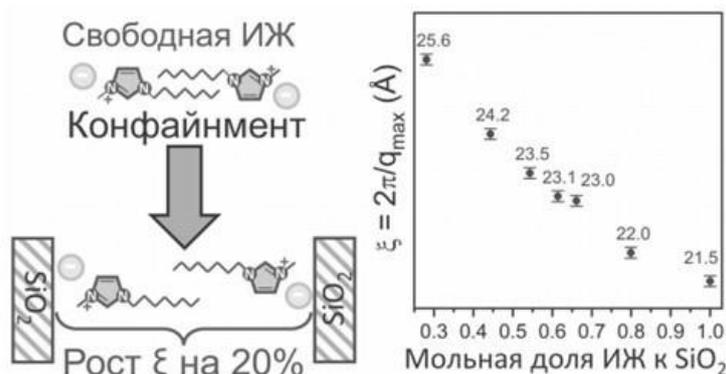


Рис. 1. Схема изменения структуры ИЖ при конфайнменте в порах Аэросила А380 и изменение характерного радиуса межчастичных корреляций, ξ , в зависимости от доли ИЖ в ионогеле

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-73-00028).

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТАПАТИТА И
 ПОЛИ(ЛАКТИД-СО-ГЛИКОЛИДОВ): СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Кретов Е.А.¹, Нифантьев И.Э.^{1,2}, Тавторкин А.Н.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

eakretov@edu.hse.ru

В настоящее время наблюдается активный интерес к композиционным материалам на основе синтетической неорганической костнозамещающей и биорезорбируемых полиэфиров для регенеративной медицины. Поли(лактид-со-гликолиды) (PLGA) играют важную роль в биомедицине, а их биорезорбция и механические свойства зависят от мольного отношения лактидных и гликолидных фрагментов (L/G), молекулярной массы и микроструктуры [1]. Включение гликолида в поли(L-лактид) повышает гидрофильность и скорость резорбции. PLGA обладают регулируемой биоразлагаемостью, например, PLGA 10/90 с высоким содержанием гликолида используется в качестве шовного материала, а PLGA 85/15 эффективен для хирургических инструментов (винты, пины, штифты и т.д.). Традиционный подход к получению PLGA, основанный на полимеризации с раскрытием лактида (LA) и гликолида (GL), не обеспечивает полной статистичности сополимера из-за высокой разницы в реакционной способности LA и GL; сополиконденсация молочной и гликолевой кислот, а также недавно разработанный метод полимеризации с сегмеровой сборкой не позволяют получить PLGA с высокой молекулярной массой [2,3]. Для достижения высоких статистических показателей PLGA представляется перспективным использование сомономера с промежуточной реакционной способностью между LA и GL, L-метилгликолида (L-MeGL).

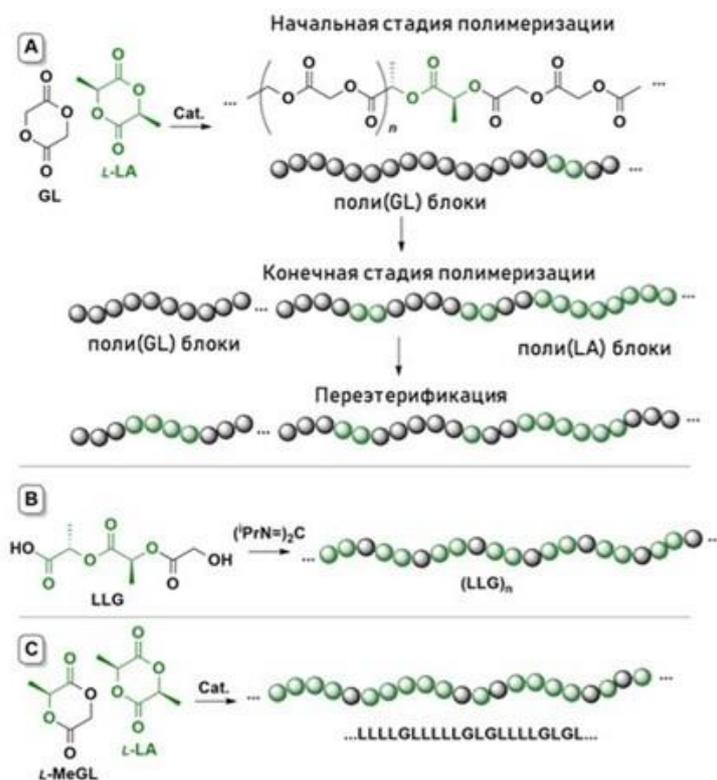


Рис. 1. (А) Традиционный подход к синтезу поли(лактид-со-гликолидов). (В) Полимеризация через сегмерную сборку поли(лактид-со-гликолидов) с контролем микроструктуры; (С) Получение высокостатистического полимера с использованием L-MeGL (эта работа)

Фосфаты кальция, в частности гидроксиапатит (НАр) и β -трикальцийфосфат (β -ТСР), являются важными костнозамещающими материалами для механической поддержки и регенерации кости. Хотя НАр одобрен FDA, его высокая кристалличность ограничивает биорезорбции и иногда даже может привести к цитотоксичности [4]. β -ТСР имеет высокую скорость резорбции, в то время как у НАр она слишком низкая. Карбонизированный апатит (САр) - многообещающая альтернатива, имитирующая костный апатит с наиболее оптимальной скоростью резорбции и потенциалом нейтрализации кислых

продуктов деградации полиэфиров [5]. Ключевой проблемой в инженерии костной ткани является поиск материалов, сочетающих достаточную механическую прочность, биоактивность и биорезорбцию. Помимо высоких биологических свойств, использование пластинчатого СаР с высоким аспектным отношением также может повысить прочность композита за счет армирующего эффекта, что делает данный наполнитель крайне перспективным.

В данной работе впервые представлены новые биодеградируемые материалы семейства PLGA - высокостатистические сополимеры L-лактида и L-метилгликолида (L-MeGL), взятые в молярном соотношении 85:15 и 70:30. Эти сополимеры, L-PLMG 85/15 и L-PLMG 70/30, были получены методом полимеризации с раскрытием цикла с использованием катализатора Sn(Oct)₂; обычный L-PLGA 85/15 был синтезирован путем сополимеризации L-лактида с гликолидом, взятых в мольном соотношении 85:15, и использовался в качестве эталонного материала. Новые сополимеры имели микроструктуры, качественно отличные от обычного L-PLGA 85/15, что подтверждается спектральными исследованиями ЯМР. В частности, макромолекулы L-PLMG 85/15 состояли из последовательностей L_n с одиночными вставками G, в L-PLMG 70/30 были обнаружены фрагменты LLGLL и LLGLGLL. Отсутствие олиго(гликолидных) фрагментов в L-PLMG привело к повышению гидролитической стабильности сополимеров на основе L-MeGL по сравнению с L-PLGA 85/15. Композиты с 25% и 50% пластинчатым микроразмерным карбонатапатитом (pСаР) были созданы с использованием поли(L-лактида), PLGA 85/15, L-PLMG 85/15 и L-PLMG 70/30 методом литья под давлением. Соплимеры на основе L-MeGL продемонстрировали большую термическую стабильность, чем L-PLGA 85/15. Испытания на изгиб показали, что композиты на основе L-PLMG 85/15 и L-PLMG 70/30 имеют более высокие модули упругости, чем композиты на основе PLLA и PLGA 85/15. Композиты с 25 и 50 масс.% пластинчатым микроразмерным карбонатапатитом (pСаР) были созданы с использованием поли(L-лактида), PLGA 85/15, L-PLMG 85/15 и L-PLMG 70/30 методом литья под давлением. Соплимеры на основе L-MeGL продемонстрировали большую термическую стабильность, чем L-PLGA 85/15. Испытания на изгиб показали, что композиты на основе L-PLMG 85/15 и L-PLMG 70/30 имеют более высокие модули упругости, чем композиты на основе PLLA и PLGA 85/15. Композиты на основе PLGA быстро теряют прочность в фосфатном буферном растворе, в то время как матрицы на основе L-MeGL демонстрируют лучшую гидролитическую стабильность. L-PLMG также использовался для создания хирургических устройств, таких как винты и штифты. Предварительные исследования показывают, что сополимеры L-лактида и L-MeGL превосходят PLGA 85/15 по термической и гидролитической стабильности, что указывает на их потенциал для замены традиционных PLGA в биомедицинских приложениях.

1. Nifant'ev I.E. et al. Chemical Features of the Synthesis, Degradation, Molding and Performance of Poly(Lactic-Co-Glycolic) Acid (PLGA) and PLGA-Based Articles. *European Polymer Journal* 2024, 215, 113250.
2. Stayshich, R.M. et al. New Insights into Poly(Lactic- Co -Glycolic Acid) Microstructure: Using Repeating Sequence Copolymers To Decipher Complex NMR and Thermal Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132 (31), 10920–10934.
3. Nifant'ev I.E. et al. Efficient Synthetic Approach to Copolymers of Glycolic and Lactic Acids for Biomedical Applications. *Mendeleev Communications* 2018, 28 (4), 412–414. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.024>.
4. Ishikawa K. Carbonate Apatite Bone Replacement: Learn from the Bone. *J. Ceram. Soc. Japan* 2019, 127 (9), 595–601.
5. Nifant'ev I. et al. Hydrothermal Synthesis of Perfectly Shaped Micro- and Nanosized Carbonated Apatite. *Inorg. Chem. Front.* 2021, 8 (23), 4976–4989.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 21-73-30010).

САМОГЕНЕРИРУЮЩИЙСЯ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ СОСТАВА ВаCe_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ}: ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кузнецова П.С.¹, Тарутина Л.Р.^{1,2}, Старостина И.А.^{1,2}, Медведев Д.А.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет

им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

ps.kuznetsova@urfu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками энергии благодаря высокой эффективности и универсальности в выборе топлива. ТОТЭ на основе электролитной мембраны с кислород-ионной проводимостью работают в диапазоне температур

800–1000 °С, что приводит к постепенной деградации функциональных компонентов устройства. Для решения этой проблемы предлагается использовать протонно-керамические топливные элементы (ПКТЭ), которые способны работать в среднетемпературном диапазоне (500–700 °С). В настоящее время одна из проблем при изготовлении ПКТЭ состоит в разработке подходящих материалов воздушных электродов. Одним из подходов для ее решения является использование смешанных ионно-электронных проводников, таких как, например, самогенерирующиеся композиты $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, состоящие из Се-обогащенной протонной и Fe-обогащенной электропроводящей фаз. Получение двухкомпонентных композитных материалов в "одном горшке", т.е. без смешивания отдельно приготовленных фаз, имеет ряд преимуществ, а именно однородное распределение компонентов по всему объему материала, отсутствие примесей и катионной диффузии между фазами при повышенных температурах. Все эти аспекты в значительной степени влияют на функциональные характеристики электродов. В данной работе был синтезирован сложный оксид состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, а также исследовано влияние температур спекания на его физико-химические свойства.

Композитный материал с общей формулой $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ был синтезирован с использованием цитрат-нитратного метода. Полученный порошок предварительно отжигали при 1100 °С (3 ч) с последующей гомогенизацией в среде ацетона в течение 40 мин. Затем его прессовали в керамические таблетки, которые спекали при 1100, 1200, 1300, 1350 и 1400 °С (5 ч). Партию полученных таблеток измельчали в агатовой ступке и повторно спекали при 1100 °С (5 ч). На рисунке 1 представлены рентгенограммы сложного оксида состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ после первичного (а) и вторичного (б) спекания. Согласно данным рентгенофазового анализа на дифрактограммах было обнаружено совместное существование Се- и Fe-обогащенных фаз при температурах спекания 1100–1350 °С. При 1400 °С образовывалась третья фаза, идентифицированная как слоистый перовскит BaFe_2O_4 (рис. 1а). Поэтому этот образец не был исследован в дальнейшем. Параметры элементарных ячеек обнаруженных фаз, уточненные методом Ритвельда, не зависят от условий термообработки керамики и сохраняют свои значения после вторичного спекания при 1100 °С. Соотношение фаз в композите состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ составляет примерно 50:50.

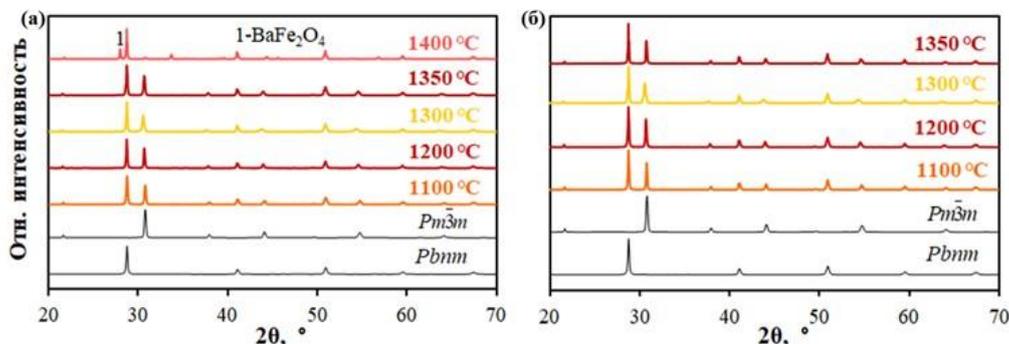


Рис. 1. Рентгенограммы сложного оксида состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, полученные после первичного (а) и вторичного (б) спекания

Дилатометрические кривые, представленные на рисунке 2, демонстрируют нелинейное поведение, которое можно объяснить восстановлением катионов железа, приводящим к появлению химического расширения наряду с термическим. Излом смещается в сторону более высоких температур первичного спекания из-за увеличения плотности керамических образцов.

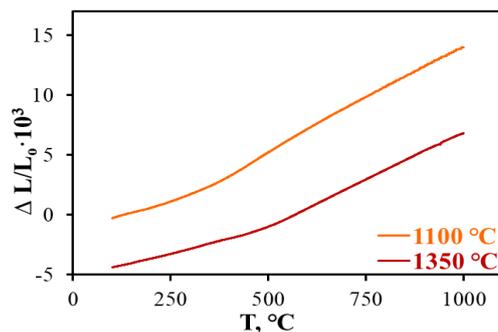


Рис. 2. Температурная зависимость термического расширения керамических образцов состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, полученных при различных температурах спекания

В заключение следует отметить, что композитный материал состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ обладает приемлемыми термомеханическими, химическими и функциональными характеристиками. Это указывает на перспективность использования его в качестве воздушного электрода.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$

Кузьменко Е.Д., Матренин С.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

kuzmenko70egor@yandex.ru

Развитие медицины в России и мире требует новых материалов для изготовления имплантов. Одну из ведущих ролей в медицинской практике играют керамики. Среди них следует выделить керамики на основе диоксида циркония. Данный материал обладает высокой трещиностойкостью, низким коэффициентом трения, значительной износостойкостью и прочностью [1]. В связи с этим керамические материалы на основе диоксида циркония широко применяются для изготовления имплантов головок тазобедренных суставов, а также в стоматологии [2].

Однако в силу присущего диоксиду циркония фазового перехода в моноклинную модификацию и происходящих, в связи с этим объемных изменений материала, накладываются ряд ограничений по подготовке и производству изделий из данного материала [3]. В частности, необходимо введение стабилизирующих добавок. Чаще всего в их роли выступают оксиды иттрия, кальция, магния. В результате введения стабилизаторов становится возможным предотвратить фазовый переход в силу создания твердого раствора замещения на основе диоксида циркония и введенной добавки [4].

В проведенной работе были исследованы материалы на основе наноструктурированных порошков диоксида циркония и оксида магния. Были подготовлены образцы с введением 2, 4, 8 и 16 мол.% MgO в ZrO_2 . Подготовленные шихты были спечены в атмосфере воздуха при температуре $1700\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой при заданной температуре 1 час.

После спекания были исследованы физико-механические свойства образцов, также выполнен рентгенофазовый анализ. Было установлено, что исследуемые образцы содержат фазы кубического диоксида циркония, моноклинного диоксида циркония и оксида магния. Наличие фазы кубического диоксида циркония свидетельствует об эффективности стабилизации диоксида оксидом магния, при этом во всех исследуемых образцах фазы оксида магния и фаза моноклинного диоксида циркония присутствует в незначительном количестве.

На приборе NanoIndenter G200 были исследованы механические свойства образцов. Измерение твердости индентирования и модуля Юнга осуществлялось при анализе кривой нагружения, по параметрам глубины проникновения индентора и наклона кривой нагружения, характерной для периода снятия нагрузки. Было установлено, что с увеличением содержания оксида магния твердость индентирования возрастает до значений 9,2 ГПа, а модуль Юнга 327 ГПа. При этом изменение модуля Юнга в зависимости от содержания оксида магния было нелинейным. Характер изменения параболический. Минимальное значение модуля Юнга достигается для керамики с введением 4 мол.% MgO – 231 ГПа. При дальнейшем увеличении содержания оксида магния модуль Юнга возрастает.

С использованием твердомера Виккерса – ПМТ-3 была определена трещиностойкость исследуемых материалов. Для определения данного параметра использовалась зависимость Маршалла-Эванса. Было установлено, что характер изменения трещиностойкости материала в зависимости от содержания оксида магния схож с изменением модуля Юнга и достигает наибольшего значения в $10,51\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при введении 16 мол.%

1. Смирнов В.В. и др. Низкотемпературное жидкофазное спекание диоксида циркония: исследование фазового состава и микроструктуры // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 494. №. 1. С. 37-41.

2. Soon G. et al. Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response // Ceramics International. 2016. V. 42. No 11. P. 12543-12555.

3. Дмитриевский А.А. и др. Структура и механические свойства композиционной керамики $\text{CaO-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ при малых концентрациях корунда // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. №. 1. С. 107-111.

4. Aragon-Duarte M.C. et al. Nanomechanical properties of zirconia-yttria and alumina zirconia-yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging // Ceramics International. 2017. V. 43. No. 5. P. 3931-3939.

**РАЗРАБОТКА ГЕОПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ
РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

Кузьмина А.В., Алексеев А.А., Бразовская Е.Ю., Куриленко Л.Н.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
appleanna2016@yandex.ru

Вопрос утилизации радиоактивных отходов остаётся актуальной проблемой на протяжении длительного времени, и с ростом использования ядерной энергии её значимость постоянно возрастает. Эти отходы требуют безопасного и долговременного хранения, поскольку содержат радионуклиды с длительным периодом полураспада, что делает их потенциально опасными для окружающей среды. Для их иммобилизации могут быть использованы различные неорганические матрицы. Геополимерные материалы имеют большой потенциал в данной области. Они представляют собой аморфные или полукристаллические материалы, состоящие из полимерных плоских и объёмных алюмосиликатных сеток. Основными структурными единицами сеток являются тетраэдры $[AlO_4]$ и $[SiO_4]$, количество и порядок чередования которых определяет физико-химические свойства [1]. Общая формула геополимера может быть представлена в виде: $Mn[-(SiO_2)_z-AlO_2-]n \cdot wH_2O$, где M – катион (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$. Геополимеры характеризуются высокой стойкостью к выщелачиванию, термической и химической устойчивостью, низкой проницаемостью, прочностью и долговечностью.

Геополимерные матрицы получают путем щелочной или кислотной активации природных или техногенных алюмосиликатов, которые формируют трехмерные сетчатые структуры вокруг частиц сорбента, насыщенного радионуклидами [2]. Перспективным материалом для сорбции является клиноптилолит – минерал из группы цеолитов, обладающий высокой пористостью и ионообменными свойствами, что позволяет эффективно адсорбировать радионуклиды, такие как цезий. Включение клиноптилолита в геополимерные матрицы позволяет сочетать прочность и химическую устойчивость геополимеров с высокими сорбционными свойствами цеолита, что позволяет получать материалы эффективно иммобилизирующие радиоактивные отходы.

Целью исследования является разработка геополимерных матриц на основе метакаолинита для захоронения клиноптилолита, насыщенного модельными радионуклидами. Для решения поставленной цели были проведены исследования по адсорбции на клиноптилолите катионов Cs^+ из модельных растворов; определены оптимальные условия процесса сорбции; синтезированы геополимерные матрицы с различным соотношением метакаолинит : клиноптилолит и исследованы их механические свойства.

В результате исследований было установлено, что клиноптилолит обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам Cs^+ , а также определены оптимальные условия насыщения сорбента модельными радионуклидами. Синтезированы геополимерные матрицы с различным содержанием клиноптилолита и определен состав геополимера, характеризующийся наибольшей механической прочностью.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные геополимерные матрицы обладают высоким потенциалом для применения в области долговременного хранения радиоактивных отходов, предлагая надёжное и экологичное решение для минимизации риска радиационного загрязнения окружающей среды.

1. Davidovits J. Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers // J. Ceram. Sci. Technol. 2017. V. 8. N 3. P. 335–350.

2. B. Zhang T.Yu., et al. Effect of the SiO_2/Al_2O_3 Molar Ratio on the Microstructure and Properties of Clay-based Geopolymers: A Comparative Study of Kaolinite-based and Halloysite-based Geopolymers // Clays Clay Miner. 2022. V. 70. P. 882–902.

**ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ
СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЁМИСТОЙ ВКВС**

Курбатов А.П., Трубицын М.А., Воловичева Н.А.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия
kurbatov@bsu.edu.ru

К настоящему времени в России продолжает развиваться отечественная технология создания огнеупорных литевых масс нового поколения – керамобетонов (бесцементных огнеупорных

бетонов). Данные материалы представляют собой гетерогенные системы, основными компонентами которых являются огнеупорный наполнитель и вяжущая система (матрица). В технологии керамобетонов матричная система (МС) представлена высококонцентрированной керамической вяжущей суспензией (ВКВС) [1, 2]. Функция МС заключается в том, что она способна консолидировать в единое целое полидисперсные зерна наполнителя, что в свою очередь придает монолитность и заданную форму изделию или футеровке, а также обеспечивает передачу механических и термических напряжений на наполнитель и предохраняет его от коррозионных воздействий [1]. Реологическое поведение огнеупорных литевых масс также определяется в основном свойствами их МС [2]. Свойствами МС и, соответственно, огнеупорных литевых масс на их основе можно управлять с помощью введения добавок различной химической природы.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавки высокоглиноземистого цемента (ВГЦ) различной концентрации на реологическое поведение высокоглиноземистых ВКВС.

В качестве экспериментальной ВКВС использовали промышленную керамическую вяжущую суспензию высокоглиноземистого состава, предоставленную ООО ПКФ «ОгнеупорСтрой-Липецк». Исходная ВКВС имела следующие характеристики: содержание твердой фазы в суспензии составляло 81,7%, pH = 9-10, D50 = 5 мкм, плотность = 2,31 г/см³.

На основе исходной ВКВС приготовлен ряд модельных МС, где в качестве добавок использовались: дефлокулянт – поликарбоксилатный эфир (ПКЭ) и высокоглиноземистый цемент (ВГЦ). Влажность экспериментальных составов была доведена до 20 мас. %. Экспериментальные составы МС представлены в таблице.

Табл. 1. Экспериментальные составы матричных систем

Индекс состава	Компоненты МС
C0	ВКВС
C1	ВКВС + 2,5% ВГЦ
C2	ВКВС + 10% ВГЦ
C3	ВКВС + 0,34% ПКЭ + 2,5% ВГЦ
C4	ВКВС + 0,34% ПКЭ + 10% ВГЦ

Все компоненты МС тщательно перемешивали и готовую суспензию помещали в реологическую ячейку, в которой снимали реологические кривые. Реологическое поведение водных суспензий изучали при помощи ротационного вискозиметра Visco Star plus (Fungilab, Испания) в диапазоне скоростей сдвига от 5 до 100 с⁻¹. Полученные результаты представлены на рисунке.

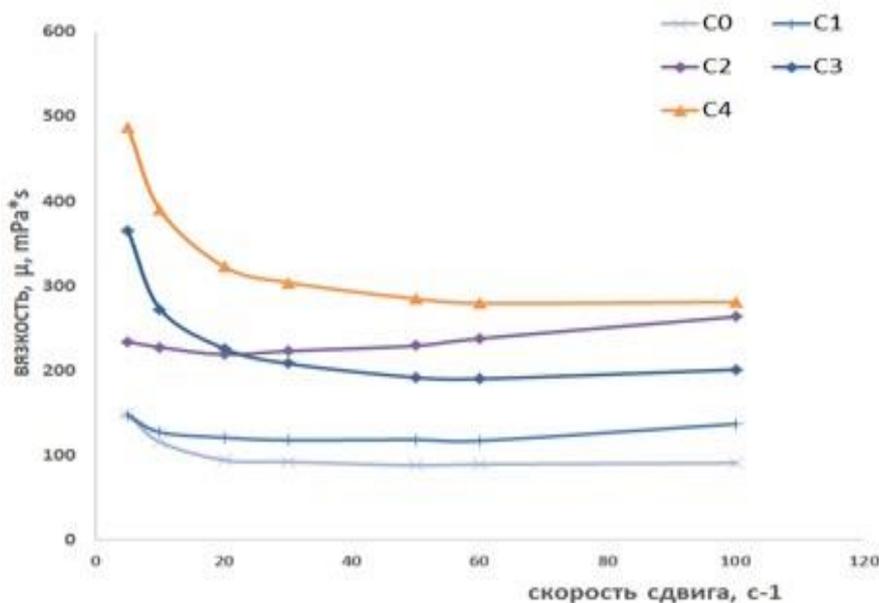


Рис.1. Реологические кривые экспериментальных МС на основе высокоглиноземистой ВКВС

Анализ рисунка показал, что все исследуемые суспензионные композиции являются неньютоновскими жидкостями. Исходная ВКВС имеет минимальные значения вязкости и характеризуется псевдопластическим типом течения (C0). Введение в ВКВС высокоглиноземистого

цемента (кривые С1 и С2) изменяет характер течения суспензий на дилатантный. В особенности это хорошо заметно для образца С2 (содержание ВГЦ составляет 10%). Значение вязкости при скорости сдвига 5 с^{-1} для данного образца составляет 235 мПа·с. С увеличением скорости сдвига до 100 с^{-1} эффективная вязкость увеличивается и составляет 264 мПа·с. Это объясняется тем, что в процессе гравитационного перемешивания ВКВС высокоглинозёмистого состава и ВГЦ происходит быстрая коагуляция и переход МС в твердообразное состояние. В свою очередь, предварительно введённый в указанную систему дефлокулянт ПКЭ, адсорбируясь на поверхности частиц цемента, препятствует коагуляционным процессам (кривые С3 и С4), тем самым способствуя сохранению подвижности МС. Максимальное значение эффективной вязкости для данных составов МС наблюдаются при низких скоростях сдвига (5 с^{-1}). Далее с увеличением скорости сдвига происходит значительное снижение эффективной вязкости с последующим выходом реологических кривых на плато.

На основе реологических кривых можно сделать вывод, что наиболее оптимальными являются составы С3 и С4, так как они обладают оптимальными типом реологического течения и вязкостью во всём диапазоне скоростей сдвига за счёт комбинации добавок ПКЭ и ВГЦ.

1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры. Т. 1. – М.: Теплоэнергетик, 2003. – 448 с.
2. Пивинский Ю.Е. Керамические и огнеупорные материалы: избр. тр. Т. 2. СПб.: Стройиздат СПб. 2003. 668 с.

РАЗРАБОТКА ТВЕРДОТЕЛЬНОГО КОМПОЗИТНОГО АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

Лагуткина А.А., Визгалов В.А.

*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Институт Электродвижения, Москва, Россия
lagutkina.aa@phystech.edu*

В сравнении с широко используемыми современными литий-ионными аккумуляторами с жидким электролитом, твердотельные литий-ионные аккумуляторы имеют ряд существенных преимуществ: повышенная безопасность за счет отказа от легковоспламеняющихся органических материалов жидких электролитов, замедление и остановка роста дендритов, повышенная механическая стабильность и расширенное окно электрохимической стабильности. Одной из ключевых задач при создании твердотельного литий-ионного аккумулятора является осуществление транспорта ионов лития через границу раздела электрод–электролит. Установления стабильного контакта между твердым электролитом и электродами можно достичь, например, используя композитные материалы, позволяющие размыть межфазную границу, уменьшить ее сопротивление и увеличить предельный допустимый ток через аккумулятор.

Для этих целей применяют специальный тип композитных электродов, «поры» которых заполняются твердым полимерным электролитом еще на этапе изготовления самих электродов, до сборки ячейки [1]. Связующее в таком электроде представляет собой полимерный электролит, который одновременно обеспечивает и механическую целостность, и ионную проводимость во всем объеме электрода. Равномерное распределение частиц активного материала, сажи и связующего-электролита в электродном материале обуславливает высокие и равномерные по всему объему электрода значения ионной и электронной проводимости, плотный контакт частиц друг с другом и с токосъемником, а также уменьшение сопротивления межфазной границы «электрод–электролит». Схематичное изображение аккумулятора с композитным электродом приведено на рис. 1.

В данной работе были исследованы несколько модификаций композитных отрицательных электродов на основе искусственного графита марки S-360. В качестве твердого полимерного электролита в составе электрода использовалась смесь на основе соли LiTFSI и полиэтиленоксида (PEO) с добавлением поливинилиденфторида (PVDF) с массовой долей PVDF в электролите 0, 5, 15 и 25%. Состав полимерного электролита был рассчитан из оптимального молярного отношения $\text{EO} : \text{Li} = 8 : 1$ (1 ион Li^+ на 8 звеньев EO), так как такой композит обладает наиболее высокой ионной проводимостью и числом переноса катионов в условиях эксплуатации аккумулятора [2]. Путем варьирования состава и условий изготовления были достигнуты высокие адгезия материала к медному токосъемнику, удельная емкость и ионная проводимость. Изготовленные электроды были

исследованы в полужайках с противэлектродом-металлическим литием и с жидким электролитом. В ходе испытаний на первых пяти циклах средняя удельная энергоёмкость достигала значения 280 мА·ч/г, кулоновская эффективность достигала значения 95%.



Рис. 1. Схема устройства твердотельного аккумулятора с композитными электродами

1. Al-Salih H. et. al. Composite Cathodes for Solid-State Lithium Batteries: “Catholytes” the Underrated Giants // *Advanced Energy and Sustainability Research*. 2022. V. 3. № 8. P. 2200032.
2. Ushakova E. E. et. al. Free-standing Li⁺-conductive films based on PEO–PVDF blends // *RSC Adv*. 2020. V. 10: № 27. P. 16118–16124.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание) 075-03-2024-117, № FSMG-2024-0046.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Лебедев В.Н.¹, Дейнеко Д.В.^{1,2}

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

²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Анапиты, Россия
vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru

Костные имплантаты на основе структуры трикальцийфосфата являются перспективными потенциальными материалами для использования в костной инженерии, а именно, в регенеративном подходе, предполагающем постепенную биодеградацию имплантата и последующее восстановление нативной костной ткани человека [1]. Введение в структуру фосфата кальция таких катионов металлов, как стронция, меди, цинка, редкоземельных элементов позволяет придавать новые свойства будущим имплантатам, в том числе, антибактериальный эффект. Сам же по себе, риск бактериальной инфекции в послеоперационном периоде требует применения антибиотиков, что остается сложной проблемой из-за резистентности бактерий и образования биопленок на поверхности имплантата. Следовательно, существует необходимость в разработке новых материалов, которые не только обладают биосовместимыми свойствами, но и проявляют ингибирование роста распространенных штаммов микроорганизмов.

Материалы химического состава $\text{Ca}_{8-x}\text{Sr}_x\text{EuZn}(\text{PO}_4)_7$ ($x = 0, 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 8$) получены высокотемпературным твердофазным синтезом. Полученные структуры были исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Для составов с $x \leq 4.5$ определено, что все образцы являются однофазными и принадлежат структурному типу витлокит. При увеличении концентрации стронция в структуре при $x \geq 6$ наблюдается появление рефлексов примесной фазы эвлитина ($\text{Sr}_3\text{Eu}(\text{PO}_4)_3$, $a = b = c = 10.129 \text{ \AA}$). Определено, что параметры элементарной ячейки a , c и V увеличиваются с увеличением содержания катиона стронция в структуре.

Определено, что дифференцировочный потенциал мезенхимальных стволовых клеток (МСК) остеогенной линии сохраняется в присутствии всех образцов $\text{Ca}_{8-x}\text{Sr}_x\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ без существенных различий в зависимости от концентрации катионов стронция. Получены положительные результаты по ингибированию роста микроорганизмов: *S. aureus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *E. faecalis* и *C. albicans* в присутствии материала $\text{Ca}_{8-x}\text{Sr}_x\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$. Таким образом, цитосовместимые и антибактериальные свойства полученных образцов химического состава $\text{Ca}_{8-x}\text{Sr}_x\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$, делают данные фосфаты

перспективными для создания антиинфекционных костных имплантатов.

1. Walsh W.R., et al. β -TCP bone graft substitutes 570 in a bilateral rabbit tibial defect model //Biomaterials.2008.29.266–271.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №23-73-10007).

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ ПО КАРТЕ ЕЕ ДВУХФОТОННОЙ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Лемешко П.С.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

lemeshkops@yandex.ru

В условиях технологического прогресса и развития фундаментальных представлений о физических явлениях, происходящих в микро- и наноструктурированных материалах, разработка новых аналитических методов является актуальной задачей. Новые методики позволят не только усовершенствовать способы получения и обработки информации об образцах, но и предоставить ранее неизвестные экспериментальные данные.

Мультифотонная микроскопия является известным методом исследования люминесцентных свойств объектов. При этом широкое распространение эта методика получила в исследованиях биологических объектов: клеток, тканей, органических молекул и т.д. [1], однако сложно найти работы, где этот метод был бы применен к исследованию твердотельных структур и иных материалов. Основанный на явлении многофотонного поглощения, метод мультифотонной микроскопии может быть использован и для исследования небиологических, твердотельных структур, и по картам двух- или многофотонной фотолюминесценции (ФЛ) может предоставить новую информацию об оптических характеристиках изучаемых объектов. Примеры работ, где метод мультифотонной микроскопии применяется для исследования твердотельных образцов, приведены в [2–4].

Пористый кремний (ПК) был получен методом электрохимического травления пластины монокристаллического кремния марки КДБ-10 с ориентацией кристаллографических осей (111) в электролитической смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_3\text{H}_8\text{O}(98\%):\text{HF}(40\%)$ (соотношение 2:2:1). Травление протекало в гальваностатическом режиме с плотностью тока 15 mA/cm^2 в течение 5 мин. Перед проведением травления поверхность пластины кремния была обработана 20% раствором NaOH. Пластиковой леской со средним диаметром 150 мкм были нанесены полосы с раствором щелочи, оставлены на 8 минут, затем пластина была промыта в воде. Эта процедура изменила поверхностное состояние оксидного слоя кремния, что отразилось на характере ФЛ в обработанных областях после проведения травления.

Полученные образцы ПК были исследованы с помощью мультифотонного микроскопа, где использовался фемтосекундный лазер с длиной волны 800 нм, длительностью импульсов 140 фс, частотой следования 77 МГц и средней мощностью излучения 150 мВт. Регистрация ФЛ происходила двумя фотоумножителями в диапазонах 320–525 нм и 525–705 нм.

ФЛ ПК имеет широкий спектр с пиком в районе 600 нм. Характер ФЛ зависит от морфологии ПК и от условий его синтеза. В работе [2] приведено описание ФЛ ПК со схожей морфологией, где показано, что преимущественно ФЛ зафиксирована в диапазоне длин волн от 525 до 705 нм. На рисунке 1 приведены карты распределения ФЛ поверхности ПК в области, обработанной раствором щелочи. Видно, что характер ФЛ изменился, интенсивность ФЛ в коротковолновой части видимого спектра увеличилась на участках, обработанных щелочью.

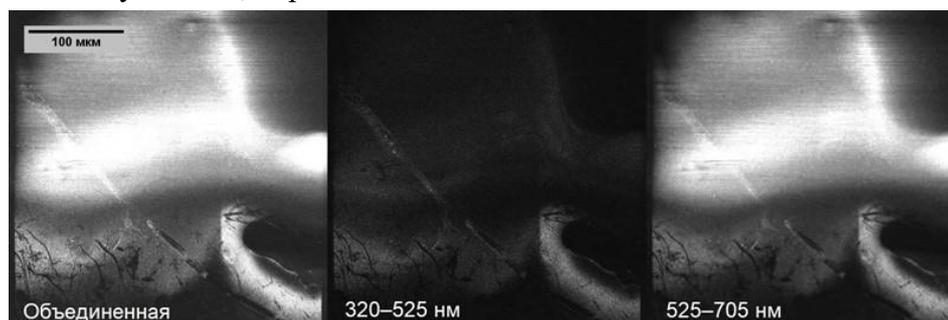


Рис. 1. Карта распределения фотолюминесценции пористого кремния

Принимая во внимание химическую реакцию, проходящую при взаимодействии оксида кремния (который образуется на поверхности кремния на воздухе) с раствором NaOH, а также электрохимическую реакцию, сравнивая карты распределения ФЛ с картами, приведенными в [2], можно сделать вывод о том, как изменилось поверхностное состояние кремния, и как это повлияло на образование ПК. Общее увеличение интенсивности ФЛ по краям обработанной зоны можно связать с увеличением количества пор, которое возникло в связи с тем, что щелочь растравила в этих местах оксид кремния, оставив неровности на поверхности. Увеличение ФЛ в коротковолновой области (320–525 нм) по краям обработанной зоны вероятно связано с изменением морфологии пор и количества продуктов вторичных реакций на поверхности пор. Темная область внизу карты распределения ФЛ связана с углублением на поверхности образца. Излучение фокусируется выше, чем проходит поверхность в этом месте, поэтому интенсивной ФЛ не наблюдается.

Таким образом, метод мультифотонной микроскопии позволяет получить информацию о состоянии поверхности ПК по анализу ее карты распределения двухфотонной ФЛ.

1. Lemeshko P.S. et al. Possibilities of Multiphoton Microscopy in Semiconductor Nanomaterials Research // Nanobiotechnology Reports. 2023. Vol. 18, № Suppl. 1. P. 203–209.

2. Spivak Y.M. et al. Multiphoton microscopy of mesoporous silicon//J. Phys.: Conf. Ser. 2022. V. 2227, № 1. P. 012013.

3. Lemeshko P. et al. Porous silicon photoluminescence enhancement by silver dendrites registered with multiphoton microscopy // Optics & Laser Technology. 2025. Vol. 181. P. 111825.

4. Lemeshko P.S. et al. Multiphoton Microscopy of Ag/por-Si Composite // 2022 Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus). Saint Petersburg, Russian Federation: IEEE, 2022. P. 982–985.

МЕТОД БЫСТРОЙ ЗАКАЛКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$

Ли А.В.^{1,2}, Новиков С.В.¹, Шабалдин А.А.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,

Санкт-Петербург, Россия

nastya.li.02@yandex.ru

Термоэлектрическое преобразование энергии находит все более широкое применение в различных областях науки и техники. Главным двигателем продвижения термоэлектрических технологий являются космические исследования (современные марсоходы Curiosity, Perseverance), а также необходимость электропитания для удаленных и труднодоступных регионов (текущий проект РОСАТОМа «Елена-АМ»).

Для получения высокой эффективности термоэлектрического преобразования энергии ($\text{КПД}_{\text{QZ}} = S^2 \cdot \sigma / \kappa$) необходимо синтезировать материал, обладающий высокой электропроводностью (σ) как металлы, и в то же время низкой теплопроводностью (κ) как стекло и, конечно, высоким значением коэффициента термоэдс (S) [1].

Метод быстрой закалки – один из методов получения аморфных и/или нанокристаллических материалов. Он широко используется в научных исследованиях с целью повышения термоэлектрической эффективности материалов [2] благодаря наличию наноструктур приводящих к появлению уникальных физико-механических свойств. Уникальность свойств таких материалов связана с нарушением периодичности кристаллической решетки, и, как следствие, снижением теплопроводности. Кроме того, наличие наноструктуры в объеме материала приводит к возникновению дополнительных механизмов и центров рассеяния носителей заряда на границах неоднородностей, что может привести к росту коэффициента термоэдс и не столь существенному снижению электропроводности.

В качестве метода быстрой закалки, в работе, используется метод спиннингования расплава (melt spinning) [3]. Суть метода состоит в том, что расплав выливается из тигля в виде струи на охлаждаемый вращающийся барабан. В результате формируются тонкие аморфные или нанокристаллические ленты толщиной в среднем 30 мкм, шириной 3 мм и длиной 2 см (рис.1). Структура, форма, толщина и т.д. лент зависит от скорости охлаждения расплава, его температуры плавления, теплоемкости материала и легирования. После получения необходимого количества лент

их компактируют методами горячего прессования или искрового плазменного спекания для получения термоэлектрических ветвей, которые затем собирают в термоэлектрические батареи, а последние в термоэлектрические модули.

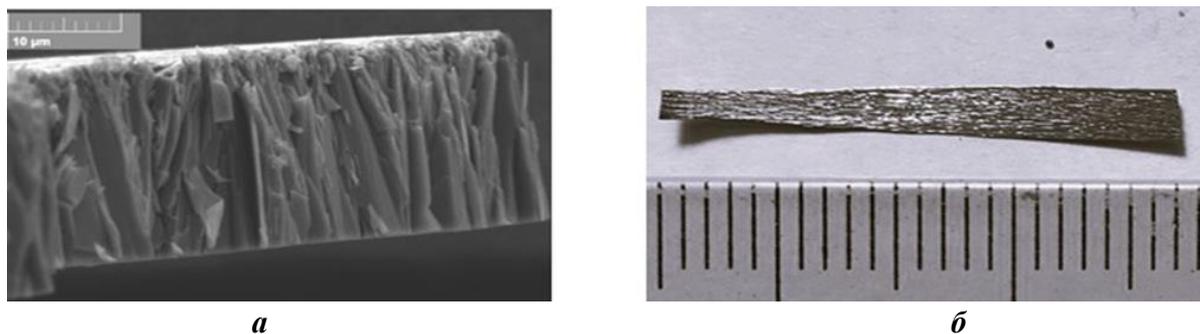


Рис. 1. Изображение спиннингованной ленты со стороны скола, полученное в электронном микроскопе (а), и общий вид ленты (б)

Важным и малоизученным вопросом в процессе изготовления материала для термоэлектрических ветвей остается исследование исходных спиннингованных лент и влияние технологических параметров метода спиннингования расплава на их термоэлектрические свойства, а также изучение корреляции между свойствами компактируемых лент и конечных термоэлектрических ветвей.

В качестве исследуемого материала для приготовления лент методом быстрой закалки был выбран твердый раствор $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ n-типа проводимости. Данный материал хорошо изучен и широко используется для создания низкотемпературных термоэлектрических модулей [4].

В ходе работы был синтезирован материал необходимого состава и произведена его быстрая закалка. Полученные тонкие спиннингованные ленты исследовались методами рентгеноструктурного анализа, а также были выполнены исследования термоэлектрических свойств этих лент (удельное сопротивление (σ) и коэффициент термоэдс (S)) в интервале температур 300-700 К. Помимо этого, были исследованы объемные материалы, полученные компактированием спиннинг ваных лент.

Результаты структурных исследований указывают на схожесть состава исходного слитка для спиннингования расплава и спиннингованных лент.

Результаты исследования термоэлектрических свойств показывают, что свойства материала, полученного горячим прессованием спиннингованных лент, отличается от свойств материала полученного горячим прессованием порошка того же состава из-за наличия нанонеоднородностей в объеме материала, приводящего к появлению дополнительных механизмов и центров рассеяния. Рассеяние носителей заряда в таких спиннингованных материалах носит селективный характер благодаря чему, коэффициент термоэдс (S) имеет более высокие значения (рис.2.а). К сожалению, фактор мощности ($S^2 \cdot \sigma$) в образце, спрессованном из порошка, превышает фактор мощности в образце из спиннингованных лент (рис.2.в) за счет более низкой электропроводности (σ) у последнего (рис.2.б).

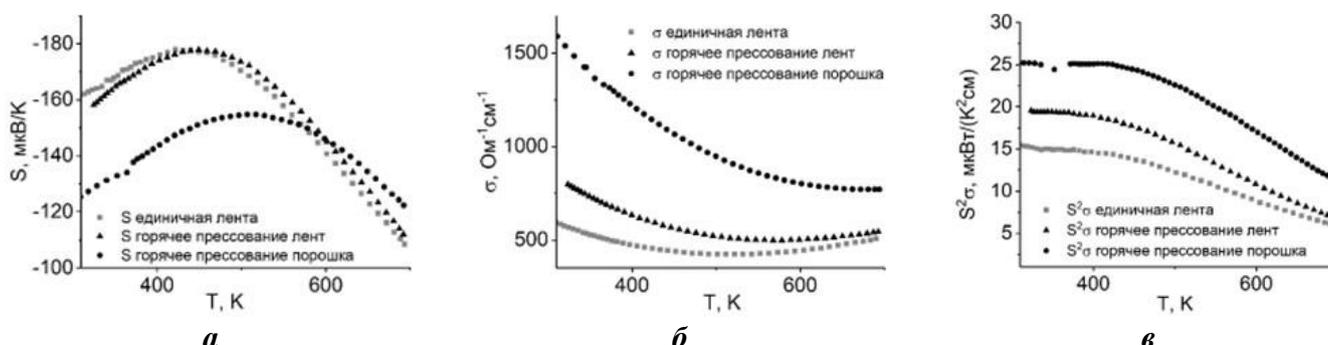


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента термоэдс (а), удельной электропроводности (б) и фактора мощности (в): единичной ленты, материала, полученного горячим прессованием лент, и материала, полученного горячим прессованием порошка

Однако, эффективность термоэлектрического преобразования (Z) в материале, полученном из лент, превышает эффективность образца из порошка из-за более низкой теплопроводности. При

комнатной температуре теплопроводность спиннингованного материала составляет $\kappa=13.6$ мВт/(см·К), а материала, прессованного из порошка, $\kappa=18.1$ мВт/(см·К). Эффективность материала, прессованного из порошка, при комнатной температуре составляет $Z=1.20 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, для материала спрессованного из спиннингованных лент $Z=1.36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

1. Takabatake T. et al. Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: experiments and theory // Reviews of modern physics. 2014. Vol. 86. P. 669-716.

2. Иванова Л.Д. и др. Термоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ различного гранулометрического состава // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51. № 8. С. 1044-1047.

3. Madugundo R. et al. Recent Developments in Nanostructured Permanent Magnet Materials and Their Processing Methods // Magnetic Nanostructured Materials. 2018. Chap. 6. P. 157-198.

4. Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 249 с.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проекта № 24-29-00460).

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ И МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ ГИДРОГЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ЖЕЛАТИНА

Лимаренко В.И., Фомина Е.Д., Крапивко А.Л.

МИРЭА - Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

limarenko0303@gmail.com

Современная медицина сталкивается с рядом проблем, требующих разработки инновационных подходов и материалов для диагностики и лечения. Одной из ключевых задач является необходимость в локализованных и эффективных системах доставки лекарств, а также в материалах для тканевой инженерии. В этом контексте токопроводящие и магнитовосприимчивые гидрогели представляют собой многообещающую альтернативу традиционным материалам благодаря их уникальным свойствам. Преимущества гидрогеля, содержащего магнитные наночастицы, заключаются в его способности к доставке терапевтических препаратов в определенные очаги воспаления с длительным временем пребывания в желаемой зоне под действием внешнего магнитного поля. В сфере каркасов для роста тканей гидрогелевые материалы обеспечивают не только механическую поддержку, но и электрофизиологическую активность, благодаря наличию токопроводящих наночастиц. В данной работе рассматривается синтез гибридного гидрогеля на основе поливинилового спирта и желатина, модифицированного углеродными нанотрубками для обеспечения токопроводящих свойств, а также магнетитом для обеспечения магнитных свойств.

Синтез гидрогеля осуществляли по механизму химической сшивки желатина и поливинилового спирта в подкисленном растворе. В качестве сшивающего агента использовали глутаровый альдегид [1]. Механизм реакции сшивки представлен на рисунке 1.

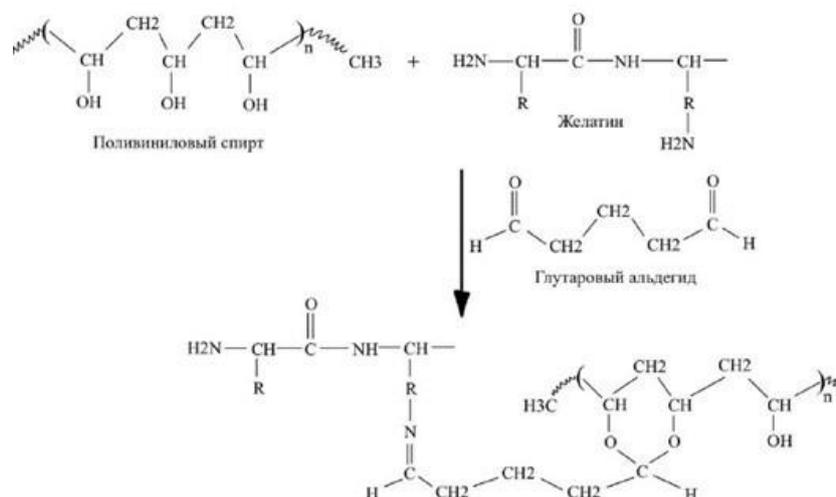


Рис. 1. Схема синтеза гидрогеля желатина и ПВС с использованием глутарового альдегида в качестве сшивающего агента

В качестве модифицирующего наполнителя использовали углеродные нанотрубки и магнетит. Синтез композитного материала проводили путем введения наночастиц в сеть полимера. Для этого на первоначальном этапе в случае магнетита проводили модификацию поверхности частиц с целью образования на их поверхности реакционноспособных функциональных групп. А затем модифицированные наночастицы вместе с углеродными нанотрубками вводили в раствор предварительно синтезированного гидрогеля [2].



Рис. 2. Схема синтеза композитного гидрогеля методом сшивания

В ходе данной работы были получены токопроводящие и магнитовосприимчивые гидрогелевые материалы. Данные гидрогели являются чрезвычайно перспективными для широкого спектра медицинских применений - от локализованной терапии до регенерации тканей и диагностики. Кроме того, мягкая и эластичная гидрогелевая структура обеспечивает композитным материалам высокую деформируемость, что также важно для биомедицины.

1. Kunal P., Ajit K., Dipak K. Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol–Gelatin Hydrogel Membranes for Biomedical Applications // AAPS PharmSciTech. 2017. V. 8. №. 21;
2. Shakeria A., Taghvay M., Farnaz G. Preparation of polymer-carbon nanotubes composite hydrogel and its application as forward osmosis draw agent // Journal of Water Process Engineering. 2018. V. 24. P. 42-48.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2-7Y_2O_3$ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Лисафин А.Б., Куфтырев Р.Ю.

*ООО «Технокерамика», Калужская область, г. Обнинск, Россия
a.lisafin@technokeramika.ru*

Лопатки из никелевых жаропрочных сплавов, которые используются в горячей зоне газотурбинных двигателей (ГТД), могут длительное время выдерживать рабочие температуры до 1200 °С. Для обеспечения длительной эксплуатации ГТД при температурах, превышающих температуру плавления, используются жаропрочные сплавы, теплозащитные покрытия (ТЗП) и система охлаждения лопаток газовых турбин. За счет применения ТЗП температура поверхности лопаток снижается. Материалы [1] для нанесения керамического верхнего покрытия должны соответствовать следующим требованиям: низкая теплопроводность (<2 Вт/(м·К)), коэффициент теплового расширения, совместимый с металлической поверхностью, отсутствие фазовых переходов, устойчивость к спеканию при высоких температурах, низкий модуль Юнга и хорошие устойчивость к эрозии. Твердый раствор ZrO_2 , стабилизированный 6-8 масс.% Y_2O_3 (диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ)), представляет собой обычный керамический материал для нанесения верхнего слоя. Его линейная плотность и модуль упругости соответствуют таковым у многих жаропрочных сплавов на основе никеля. Этот факт увеличивает срок службы ТЗП при термической усталости, но тетрагональный $t'-ZrO_2$ спекается и подвергается превращению $t'-ZrO_2 \rightarrow T-ZrO_2 + F-ZrO_2$ с последующим образованием $M-ZrO_2$ в слое YSZ при температуре выше 1200 °С. Это приводит к объемному расширению, напряжениям, появлению трещин и разрушению слоя YSZ. Текущие усилия, направлены на поиск условий для увеличения содержания $t'-ZrO_2$ в материалах,

которые напыляют в качестве покрытий атмосферно-плазменным способом.

Нами был синтезирован материал ZrO_2 , стабилизированный 6-8 масс.% Y_2O_3 , по технологии индукционной плавки в «холодном» тигле [2], далее путем дробления и помола был получен порошок фракции 30-90 мкм, форма частиц неправильная. Для повышения текучести порошка и равномерности нанесения покрытия методом атмосферно-плазменного напыления и распределения пор используют сферический порошок. Для сфероидизации нами использовался воздушный высокочастотный индукционный плазматрон [3], который обеспечивает чистоту плазмы, высокую температуру необходимую для оплавления частиц, а также высокие скорости нагрева и охлаждения частиц в потоке воздушной плазмы.

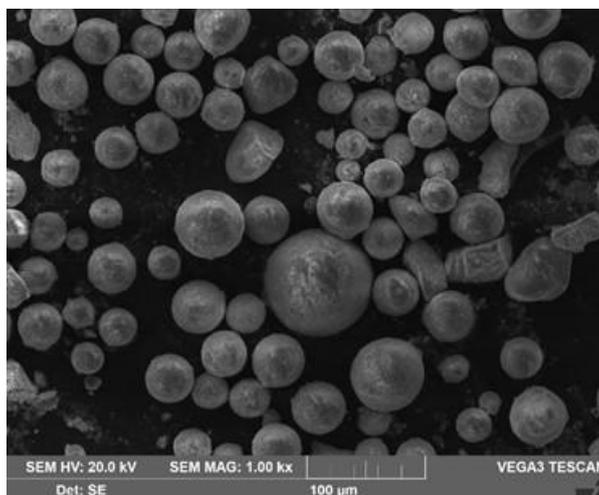


Рис. 1. Сфероидизированный порошок на основе $ZrO_2-7Y_2O_3$ для теплозащитных покрытий

Нами был получен сферический ZrO_2 , стабилизированный 6-8 масс.% Y_2O_3 , с содержанием $t'-ZrO_2$ 99%, что объясняется резким условием охлаждения расплавленной частицы в потоке плазмы. Насыпная плотность без утряски (ГОСТ 28924-91) порошка составляет 3,3 г/см³, текучесть (ГОСТ 20899-98) по Тесту Холла 31 секунда.

1. Мазилин И.В. и др. Отечественные материалы теплозащитных покрытий нового поколения // Газотурбинные технологии. 2018. № 3(154). С. 20-25.

2. Polonskii Y.A. et al. Obtaining high-purity fused refractory oxides. Refractories 14, 422–424 (1973).

3. Фарнасов Г.А. и др. Особенности выбора рациональных режимов работы высокочастотной плазменной установки // Электротехнология. 2015. № 2. С. 21-24.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Богданову Н.Ю. за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов рентгенофазового анализа.

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ ZrO_2-LREO ($LREO-CE, LA, PR, ND$) МЕТОДОМ АГЛОМЕРИРОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ

Лисафин А.Б., Ушаков А.А.

ООО «Технокерамика», Калужская область, Обнинск, Россия

a.lisafin@technokeramika.ru

Теплозащитные покрытия применяются для увеличения срока эксплуатации рабочих и сопловых лопаток газотурбинных двигателей. Увеличение срока эксплуатации происходит за счет снижения температуры подложки (металла лопатки из жаропрочного сплава на никелевой или кобальтовой основе), защиты ее от окисления, коррозии продуктов сгорания топлива. Теплозащитное покрытие также увеличивает эффективность двигателя, в том числе за счет увеличения температуры газа на входе в горячий тракт турбины. Теплозащитные покрытия представляют собой многослойную структуру с жаростойким слоем $MCrAlY$ ($M-Ni, Co$), TGO слоя и внешнего керамического слоя, как правило, на основе $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ (используется последние 40 лет). В мире постоянно ведутся исследовательские работы по получению новых составов для теплозащитных покрытий [1, 2], которые смогли обеспечить высокое качество и надежность, с учетом новых изменений в доступности отдельных редкоземельных элементов, используемых при стабилизации диоксида циркония.

Нами была проведена работа по синтезу сферических порошков в системе ZrO_2 -LREO (LREO-Ce, La, Pr, Nd) методом агломерирования и спекания. Использовали коммерчески доступный концентрат редкоземельных элементов с концентрацией основных элементов, приведённые в таблице 1. В качестве источника диоксида циркония был выбран порошок с чистотой 99.9%. Порошки концентрата РЗМ и диоксида циркония смешивались в течение 6 часов в шаровой мельнице в соотношении 1:6.5 совместно с мелющими телами, далее был добавлено связующее, после чего на распылительной сушке при температуре воздуха более 180 °С были получены порошки с размером частиц $d_6=18$ мкм, $d_{50}=55$ мкм, $d_{97}=90$ мкм, внешний вид частиц представлен на рис. 1. Полученные порошки обжигались в печи на воздухе при температуре 1100°С, 1350 °С и 1650 °С.

Табл. 1 Состав РЗМ концентрата

Соединение	Содержание, %
CeO ₂	50-60
La ₂ O ₃	23-32
Pr ₆ O ₁₁	4,0-6,5
Nd ₂ O ₃	11,5-15,0
Sm ₂ O ₃	0,8-1,2

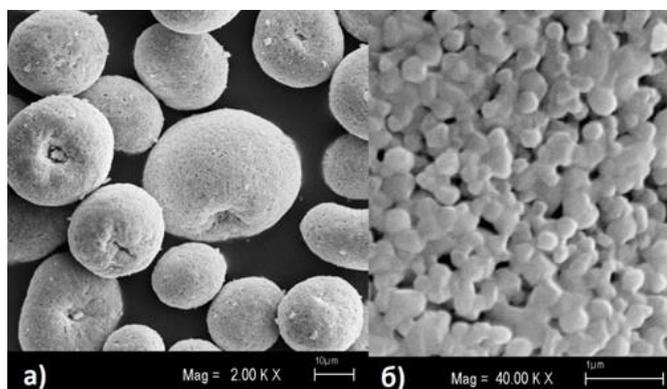


Рис. 1. Микрофотография обожжённых сферических частиц системы ZrO_2 -LREO (LREO-Ce, La, Pr, Nd). а) общий вид частиц порошка б) размер кристаллитов частицы порошка

В результате был получен материал с следующими характеристиками:

Образец обожжённый при 1100 °С: моноклинный диоксид циркония (83%), тетрагональную фазу цирконата церия (12%) и остаточный оксид церия около 5%.

Образец обожжённый при 1350 °С: моноклинный ZrO_2 (68% по методу RIR), тетрагональный цирконат церия с решеткой P 42/nmc с параметрами $a= 3.7380 \text{ \AA}$, $c= 5.3458 \text{ \AA}$ (25% по методу RIR), тетрагональный цирконат церия с решеткой P 42/nmc с параметрами $a= 3.6312 \text{ \AA}$, $c= 5.1213 \text{ \AA}$ (7% по методу RIR).

Образец обожжённый при 1650 °С: моноклинный диоксид циркония (77%), кубический цирконат церия (17%) и две тетрагональные фазы церия (6% в сумме). Остаточных оксидов РЗМ не обнаружено.

1. Amjad Iqbal, The current advancement of zirconate based dual phase system in thermal barrier coatings (TBCs): New modes of the failures: Understanding and investigations, Alexandria Engineering Journal, V. 91, 2024, P. 161-196

2. Ming Yang, A novel long-life cerium lanthanum zirconate thermal barrier coating controlled by designed portholes, Surface and Coatings Technology, V. 349, 2018, P. 407-414

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Богданову Н.Ю. за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов рентгенофазового анализа.

СИНТЕЗ СТАННАТА ЦЕРИЯ

Логинов А.В., Апарнев А.И.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

loginov@corp.nstu.ru

Станнат церия ($Ce_2Sn_2O_7$) представляет собой биметаллический композитный оксид, относящийся к семейству пирохлоров с общей формулой $A_2B_2O_7$. Его структура имеет кубическую

форму и принадлежит к пространственной группе симметрии $Fd-3m$. Данный материал классифицируется как биосовместимый и малотоксичный полупроводник, обладая уникальными каталитическими, магнитными, электрическими, оптическими и термическими свойствами. Эти характеристики делают его востребованным в высокочувствительных датчиках для обнаружения таких газов как NO_2 , CO_2 , NH_3 , H_2S и др. [1], а также в качестве анодного материала для литий-ионных батарей и конденсаторов [2, 3]. $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ обладает термохимической стабильностью и высокой каталитической активностью, что позволяет использовать его в качестве катализатора для очистки вод от органических загрязнителей [4]. Кроме того, данное соединение находит применение в анализе безопасности пищевых продуктов [5], мониторинге окружающей среды и в области биоанализа. Таким образом, пирохлор станната церия является многофункциональным материалом, который находит свое место во многих областях науки и техники, включая медицину, экологию, электронику и химическую промышленность.

Получение $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и нанокомпозитов на его основе чаще всего осуществляется методом совместного осаждения солей с последующей гидротермальной обработкой. В настоящей работе в качестве основного метода синтеза был выбран гидротермальный подход, обусловленный рядом преимуществ: он обеспечивает высокую степень взаимодействия исходных реагентов, позволяет регулировать морфологию, размер частиц и фазовый состав получаемых продуктов, а также характеризуется экологической безопасностью.

Исходные нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и метастаннат натрия $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ были растворены в дистиллированной воде. Количество каждого реагента составляло по 4 ммоль, что обеспечивает стехиометрическое соотношение между ними. Для достижения рН в диапазоне 8...9 к раствору добавляли 2М раствор NaOH . Для обеспечения равномерного распределения компонентов и их взаимодействия раствор перемешивали в течение 2 ч. Затем раствор подвергли гидротермальной обработке в автоклаве при температуре 180°C в течение 20 ч. По окончании гидротермального синтеза полученный осадок фильтровали и высушивали в муфельной печи SNOL 6.7/1300 при температуре 110°C . Проведённый рентгенофазовый анализ подтверждает образование хорошо кристаллизованного моно-фазного продукта состава $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ с характерными дифракционными пиками при углах 29.20° , 33.84° , 48.67° , 57.71° и 60.51° (2θ), что согласуется с литературными данными [1-5]. Таким образом, описанный метод позволяет получить чистый и кристаллический пирохлор станната церия, обладающий необходимыми структурными и физико-химическими характеристиками для дальнейшего использования в различных приложениях.

1. Mathankumar G. et. al. Pyrochlore cerium stannate ($\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$) for highly sensitive NO_2 gas sensing at room temperature / Applied Surface Science. 2023. V. 624. N. 157135. P. 1 – 11.
2. Qiong W. et. al. Graphene encapsulated metallic state $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ as a novel anode material for superior lithium-ion batteries and capacitors / Journal of materials chemistry A. 2020. V. 6. N. 12. P. 1 – 10.
3. Huo Y. et. al. Hydrothermal synthesis and energy storage performance of ultrafine $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ nanocubes / Journal of Central South University. 2019. iss. 26. P. 1416–1425.
4. Venkatesan J. et. al. CdZnS Solid solution supported $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore photocatalyst that proves to be an efficient candidate towards the removal of organic pollutants / Separation and Purification Technology. 2019. V. 224. P. 405 – 422.
5. Zhiwei L. et. al. Dual-channel MIRECL portable devices with impedance effect coupled smartphone and machine learning system for tyramine identification and quantification / Food Chemistry. 2023. V. 429. N. 136920. P. 1 – 12.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (проект FSUN-2023-0008).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$

Локтюшкин Н.Р.^{1,2}, Калинина М.В.¹, Мякин С.В.²

¹*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
nikolayfarafonov23@gmail.com*

Большая часть производимой электроэнергии в мире является продуктом выработки тепловых электростанций, использующих в качестве топлива ископаемые углеводороды (уголь, мазут, природный газ), что негативно сказывается на окружающей среде и увеличивает проблемы в области

экологии. В связи с этим, основное внимание мирового научного сообщества обращено к поискам альтернативных источников энергии, из которых особый интерес представляет развитие экологически чистой и ресурсосберегающей водородной энергетики. 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 (H_2 -CO). В основе ТОТЭ (в международной терминологии — SOFC) лежит такое же устройство ячейки, как и в любом другом топливном элементе, представляющей собой катод и анод, разделенные электролитом (в данном случае керамическим электролитом, который отвечает за трансфер ионов кислорода).

Для получения твердых электролитов с оптимальными эксплуатационными характеристиками (ионная проводимость, газоплотность, термическая стойкость, механическая прочность) необходимы высокодисперсные порошки.

Методом совместной кристаллизации солей синтезированы высокодисперсные порошки состава: $(CeO_2)_{1-x}(Dy_2O_3)_x$ ($x = 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$), на их основе получена керамика заданного состава с ОКР 68-85нм ($1300^\circ C$), открытой пористостью 2-5%, кажущейся плотностью 5,68-7,05 г/см³ обладает кубической структурой типа флюорита.

Проведены сравнительные исследования пористости и плотности керамических образцов, спеченных с добавлением и без добавления спекающих добавок ZrO_2 и ZnO . Выявлено, что образцы всех синтезированных составов с добавлением спекающей добавки ZnO имеют наименьшую пористость и наибольшие значения плотности, а введение спекающей добавки ZrO_2 не приводит к ожидаемым результатам.

Обнаружено, что в твердых растворах в системе CeO_2 - Dy_2O_3 электропроводность осуществляется по вакансионному механизму, преобладает ионная проводимость с числами ионного переноса $t_i = 0,78$ - $0,96$ в интервале температур 300 - $700^\circ C$. Показано, что наилучшими характеристиками обладает образец состава $(CeO_2)_{0,85}(Dy_2O_3)_{0,15}$ со спекающей добавкой 3 масс. % ZnO , $\sigma_{700^\circ C} = 0,43 \cdot 10^{-2}$ См/см.

Выявлено, что образцы с содержанием 10-15% оксида диспрозия обладают наиболее высокой проводимостью. Такой эффект может быть связан с тем, что подвижные кислородные вакансии могут образовывать «квазихимические комплексы» между ионом Dy^{3+} и кислородной вакансией $V_O^{\bullet\bullet}$. Это приводит к тому, что число подвижных вакансий уменьшается и, как следствие, снижается электропроводность образцов.

Полученные керамические электролитные материалы по своим физико-химическим (плотность, открытая пористость) и электрофизическим свойствам (величина, тип и механизм электропроводности) перспективны в качестве компонентов твердооксидных среднетемпературных топливных элементов.

*Работа выполнена в рамках Госзадания НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ – ИХС
(номер госрегистрации темы 0081-2022-0007).*

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ – МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лясников К.О., Чернышова О.В., Логинов К.О.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

lyasnikov@mirea.ru

Развитие науки и техники требует получения новых материалов, в частности, со свойствами полупроводников и ферромагнетиков, а также разработки новых методик их синтеза. Среди прочих такими свойствами обладают оксидные материалы на основе Ta_2O_5 , со структурой пирохлора и три рутила [1].

Традиционным синтезом оксидных материалов является метод высокотемпературного твердофазного синтеза, требующий высоких температур выше $1200^\circ C$, длительности процесса более суток. В силу технологических затруднений, связанных с использованием традиционного подхода, растет интерес к конкурирующим методам, например золь-гель синтезу [1-3].

Был проведен золь-гель синтез танталата никеля с использованием в качестве предшественников индивидуального алкоксида тантала и ацетилацетоната никеля.

Алкоксиды тантала и никеля получали анодным растворением тантала (ТУ 95 2789-2001) и никеля (ГОСТ 849-2018) в электролите на основе абсолютизированного метилового спирта при термостатировании (25 °С) в гальваностатическом режиме, использовали готовый ацетилацетонат никеля (Merck KgaA, fur synthesis).

Навеску ацетилацетоната никеля растворяли в абсолютизированном метаноле, после чего добавляли аликвоту алкоксида тантала, рассчитанную для получения атомного соотношения Ta:Ni=2:1, и выдерживали в течение часа при 64 °С, потом добавляли деионизированную воду в избытке против стехиометрически необходимого количества и оставляли на сутки для гелеобразования. Полученный гель сушили при 25 °С до постоянной массы.

Второй вариант синтеза заключался в смешении аликвот спиртовых растворов индивидуальных алкоксидов смешивали, выдерживали в течение часа при 64 °С, потом добавляли деионизированную воду и оставляли на сутки для гелеобразования. Полученный гель сушили при 25 °С.

Два полученных геля были исследованы с помощью ДТА, ИК спектроскопии, совокупности химических анализов, установлен химический состав продукта, методом РФА обеспечивалось подтверждение получения целевого продукта - NiTa₂O₆.

На основе данных ДТА получены данные о ступенчатом характере разложения гидролизованного продукта, были составлены режимы дальнейшей термообработки в диапазоне от 450 до 700°С. Выяснено, что ацетилацетонатная группа не подвергается гидролизу, оставаясь координированной к никелю в ходе гелеобразования, что препятствует вхождению никеля в общую структуру гидратированного двойного оксида.

1. H. Yang L. et al. Phase structure, bond traits, and intrinsic dielectric response of NiTa₂O₆-TiO₂ microwave dielectric ceramics investigated by bond theory and vibrational spectroscopy // J. Mater. Res. Technol., 2023, V. 25, P. 1364–1375

2. Khitrov G.A. et al. Characterization of Ti₆O₄(O₂C₄H₅)₈(OCH₂CH₃)₈ by electrospray time of flight mass spectrometry//Am Soc Mass Spectrom, 2004, V 15, P 260–267

3. Sakata T. et al. Ammonia-free synthesis and color tuning of oxynitride perovskite SrTaO₂N-SrTiO₃ solid solution by using alkoxide-derived Ta-Ti binary oxide gel precursors//Sol-Gel Sci Technol, 2022, V 104, P 685–693

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г.

МАГНИТНАЯ РЕСНИЧЧАТАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ ДИСТАНЦИОННОГО УПРАВЛЕНИЯ ЖИДКОСТЯМИ

Лящук В.К., Кладько Д.В.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

lyaschuk@scamt-itmo.ru

Манипулирование жидкостями небольшого объема имеет решающее значение в естественных процессах и промышленных применениях. С этой целью изготавливаются микронасосы, микроклапаны, микросмесители и микрофлюидные устройства для обработки жидкостей. Однако последовательная технология изготовления и сопряжения для эффективной разработки микрофлюидных систем отсутствует. Этот пробел может быть преодолен путем использования искусственных магнитных ресничек, управляемых внешним магнитным полем. Такие системы имеют ряд преимуществ: они не требуют механического подключения, гибкие магнитные реснички могут быть изготовлены из недорогих компонентов, а также большинство клеток и химических веществ не вступают во взаимодействие с магнитным полем [1].

В данной работе исследовались магнитные реснички для дистанционного и автоматизированного управления микрообъемами жидкостей. Процесс изготовления таких композитов включает в себя печать формы будущей реснички с применением 3Д технологий и заполнение формы магнитной пастой (смесь полимера Ecoflex с магнитными частицами NdFeB) [2]. Для определения оптимального состава изучалось влияние процентного содержания магнитных частиц в полимере и соотношение размеров ресничек на их поведение в магнитном поле. Качественный и количественный анализ движения ресничек проводился с помощью катушек Гельмгольца в широком диапазоне амплитуд и частот магнитного поля. Были проанализированы зависимости частоты колебания ресничек от частоты магнитного поля при фиксированной амплитуде

10 мТл в диапазоне частот от 0 до 30 Гц. Было установлено, что колебания не наблюдаются для ресничек с массовым содержанием магнитных частиц менее 30%, а в диапазоне от 30 до 70% они совершают колебания, достигая максимума при частоте магнитного поля 15 Гц. Соотношение сторон не внесло значительный вклад в подвижность реснички, что позволяет использовать соотношение, наиболее удобное для изготовления и расположения капель жидкостей на поверхности реснички.

Более того, были измерены контактные углы капель различных растворителей на ресничках для установления свойств поверхности и оценки возможности использования данных композитов для переноса жидкостей. Контактные углы показывали хорошую воспроизводимость и стабильное расположение гидрофильных растворителей на ресничке (вода, глицерин).

Несмотря на то, что область искусственных магнитных ресничек находится на начальной стадии, они обладают широким спектром потенциальных применений. Интеграция магнитных ресничек с новыми технологиями, такими как гибкая электроника, мягкая робототехника, искусственный интеллект, может привести к созданию инновационных систем с улучшенной функциональностью, таких как лаборатория на чипе для автоматического анализа и миниатюризированные сенсоры [3].

1. Tanveer ul I., et al. Microscopic artificial cilia – a review // Lab on a chip. 2022. № 9. p. 1650-1679.
2. Gu, H., et al. Magnetic cilia carpets with programmable metachronal waves. Nat Commun 11, 2637 (2020).
3. Park, S., et al. Bioinspired magnetic cilia: from materials to applications. Microsyst Nanoeng 9, 153 (2023).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 23-23-00334.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Si₃N₄-Fe-SiC/C₃N₄ В ПРОЦЕССАХ ДЕГРАДАЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Макарова В.М.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
valerym.a.c@yandex.ru*

Загрязнение сточных вод фармацевтическими загрязнителями (ФЗ) представляет серьезную экологическую проблему, поскольку они являются устойчивыми соединениями и не поддаются микробиологической очистке. Фотокатализ, как один из передовых процессов окисления, является экономичным и экологически безопасным способом преобразования сложных загрязнителей в более простые биоразлагаемые молекулы [1]. Установлена [2] высокая фотокаталитическая активность железокерамических композитов на основе Si₃N₄ в процессах деградации органических загрязнителей, обусловленная совместным действием гетерогенного фотокатализа и гомогенной реакции фото-Фентона: Fe²⁺ + H₂O₂ + hv → Fe³⁺ + •OH + OH⁻.

Целью работы является фотокаталитическая деградация ФЗ диклофенака (DCF) и кетопрофена (КТФ) с использованием металлокерамических композитов при УФ облучении в отсутствие и с добавкой H₂O₂. Материалы получены методом автоволнового горения ферросилиция в азоте с применением шунгита и мочевины в качестве модификаторов для введения в керамическую матрицу полупроводниковых фаз SiC (E_g = 2,2–3,3 эВ) и Fe₂O₃ (E_g ≈ 2,1 эВ), C₃N₄ (E_g = 2,7–2,9 эВ) соответственно. Фазовый состав композитов и оценка их фотокаталитической активности к ФЗ представлены в таблице 1.

Табл. 1. Фазовый состав композитов и степень деградации (%) ФЗ (CDCF= 25 мг/л, СКТФ=12,5 мг/л, C_{H₂O₂}=1×10⁻³ моль/л, mkt = 1×10⁻¹ г, τ = 10 мин)

Композит	Фазовый состав	DCF		КТФ	
		УФ	УФ/H ₂ O ₂ (pH 3)	УФ	УФ/H ₂ O ₂ (pH 3)
№1	β-Si ₃ N ₄ , α-Fe	17	58	39	60
№2	β-Si ₃ N ₄ , α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ , α-Fe, C ₃ N ₄	12	74	34	62
№3	β-Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₂ N ₂ O, α-Fe	13	67	34	62
№4	β-Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₂ N ₂ O, α-Fe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃ , α-Fe, C ₃ N ₄	16	84	40	65

Скорость фотокаталитической деградации загрязнителя определяется совокупностью процессов: адсорбцией ФЗ на поверхности композита, окислением адсорбированных молекул с последующей десорбцией продуктов деградации и прямым фотолизом ФЗ в растворе. Так, невысокая

степень фотокаталитической деградации DCF в условиях УФ облучения обусловлена низкой адсорбционной активностью композитов к загрязнителю ($R_{DCF} \leq 7\%$ за 10 мин) и его фотохимической устойчивостью. Большая степень разложения KTF достигается как за счет более высокой степени адсорбции на поверхности композитов ($R_{KTF} = 5\text{--}13\%$), что повышает эффективность гетерогенного фотокаталитического процесса, так и вследствие прямого фотолиза ($R_{KTF} = 15\%$). В условиях совместного действия гетерогенного фотокатализа и процесса фото-Фентона (УФ/ H_2O_2) достигнута высокая степень деструкции ФЗ, что обусловлено увеличением концентрации радикалов-окислителей в растворе. Наибольшая активность композита №4 связана как с оптимальным соотношением полупроводниковых фаз, так и с однородным распределением фазы металлического железа на поверхности образца.

Для оценки участия полупроводниковых фаз керамической матрицы в фотокаталитическом процессе проведен эксперимент с прерыванием контакта реакционного раствора с образцом №4 (рис. 1). Удаление композита из реакционной системы приводит к значительному снижению скорости деструкции KTF, а возвращение в раствор снова увеличивает скорость процесса, что доказывает участие композита в гетерогенном фотокаталитическом процессе.

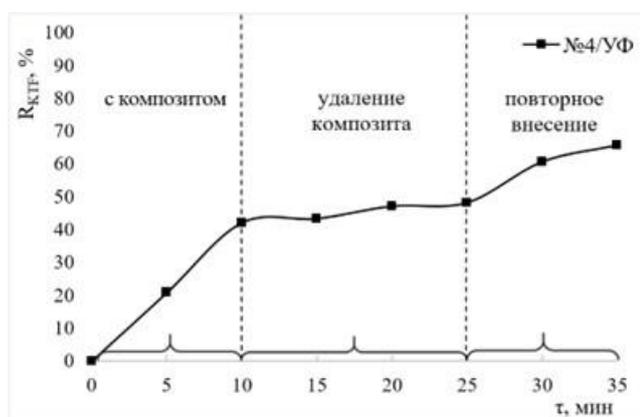


Рис. 1. Изменение степени разложения KTF во времени с прерыванием контакта композита с реакционным раствором

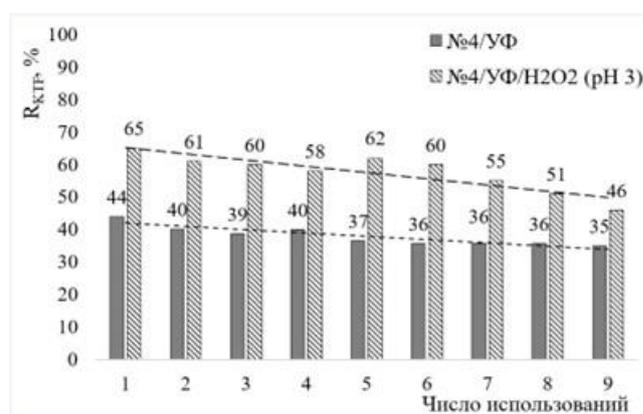


Рис. 2. Эффективность композита при его повторном использовании для разложения KTF в различных условиях

Исследована возможность повторного применения композита №4 для деградации KTF при УФ облучении в отсутствие ($№4/УФ$) и с добавкой H_2O_2 ($№4/УФ/H_2O_2$) в 9 циклах (рис. 2). Видно, что высокая стабильность композита №4 в исследуемых системах сохраняется в 3 повторных циклах (снижение эффективности $\sim 5\%$). В последних четырех циклах наблюдается заметное снижение активности для системы $№4/УФ/H_2O_2$, в условиях гетерогенного фотокатализа ($№4/УФ$) эффективность процесса практически не изменяется.

Таким образом, металлокерамические композиции $Si_3N_4\text{-}Fe\text{-}SiC/C_3N_4$ являются активными и достаточно стабильными фотокатализаторами для очистки воды от различных фармацевтических загрязнителей, в том числе диклофенака и кетопрофена.

1. Koe W.S. et al. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane // Environ Sci Pollut Res. 2020. V. 27. P. 2522–2565

2. Skvortsova L.N. et al. Photocatalytic Degradation of Pharmaceutical Pollutants Under UV and Visible Light Using Ironcontaining Metal-Ceramic Composites // Russian Physics Journal. 2023. V. 65. №. 11. P. 1947–1957.

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБРАЗЦОВ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ SrO-TiO₂-HfO₂

Медзатый Н.А.^{1,2}, Федорова А.В.^{1,2}, Столярова В.Л.^{1,2}

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

st097835@student.spbu.ru

Материалы на основе диоксидов титана и гафния в последние годы привлекают все большее внимание исследователей как основа для оптически активных элементов и фотокатализаторов. В настоящей работе методом твердофазного синтеза получены пять образцов системы SrO-TiO₂-HfO₂, приведенные в Таблице 1, а также изучены особенности их фазообразования методом РФА.

Табл. 1. Результаты РФА изученных образцов системы SrO-TiO₂-HfO₂

Характеризация системы	Изученные образцы				SrTi _{0.5} Hf _{0.5} O ₃
	TiO ₂ -HfO ₂		SrO-HfO ₂		
Соотношение оксидов, мол. %	90:10	50:50	90:10	50:50	
Фазовый состав образцов	Анализ Рутил HfO ₂	HfO ₂ Рутил Анализ	SrHfO ₃ SrO Sr(OH) ₂	SrHfO ₃ HfO ₂	SrHfO ₃ SrTiO ₃ HfO ₂

Для проведения синтеза образцов в качестве реагентов использовали SrCO₃, TiO₂ и HfO₂. Согласно традиционной методике твердофазного синтеза, заданные количества исходных реагентов гомогенизировали в агатовой ступке в течение 30 минут в среде этанола при дальнейшем прессовании в таблетки, которые затем прокачивали в интервале температур 1000-1450 °С в течение различного времени с контролем фазового состава образцов методом РФА. Полученные образцы были охарактеризованы также методами рентгенофлуоресцентного анализа и сканирующей электронной микроскопии, что позволило подтвердить корректность проведенного синтеза.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ согласно проекту №23-13-00254. Исследования выполнены в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель».

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ КОБАЛЬТА

Медзатый Н.А., Федорова А.В.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

st097835@student.spbu.ru

Оксидные системы, содержащие атомы переходных элементов, на протяжении многих десятилетий привлекают внимание исследователей в качестве материалов, перспективных для современной электроники. Одним из интересных и перспективных с практической точки зрения объектов является диоксид титана. Недопированный TiO₂ образует три основных полиморфных модификации – анатаз, рутил и брукит. Возможность стабилизировать ту или иную модификацию путем выбора условий синтеза открывает большие возможности по управлению свойствами материалов на его основе. Другим не менее интересным способом воздействия на кристаллическую структуру и физико-химические свойства является допирование атомами переходных элементов. В данной работе исследуется оксид титана, допированный атомами кобальта.

Синтез образцов состава Ti_{0.9}Co_{0.1}O₂ проводили разными методами:

1. Упариванием раствора Co(NO₃)₂·6H₂O и Ti(OCH(CH₃)₂)₄ в изопропанол
2. Упариванием раствора безводного Co(NO₃)₂ и Ti(OCH(CH₃)₂)₄ в изопропанол
3. Гидролизом TiCl₄ и CoCl₂·6H₂O в изопропанол прибавлением водного раствора аммиака

Во всех методах полученный гель гидроксидов титана и кобальта выдерживали несколько дней на нагревательной поверхности при 50 °С для старения, затем образцы растирали в ступке и прокачивали в муфельной печи при 300 °С неделю.

Полученные образцы идентифицировали рентгенофазовым методом. Образцы №1 и 2 оказались рентгеноаморфными, в образце №3 обнаружены фазы рутила и анатаза (дифрактограмма представлена на рис.1).

Количественный анализ образцов осуществили методом рентгенофлуоресцентного анализа, результаты которого представлены в таблице 1. По результатам РФЛА установлено, что содержание Co в полученных образцах близко к заложенному в ходе синтеза.

Табл. 1. Результаты РФЛА образцов Ti_{0.9}Co_{0.1}O₂

№ образца	Содержание Co (РФА), мол. %	Содержание Co (синтез), мол. %
1	11.7	10
2	11.3	10
3	9.3	10

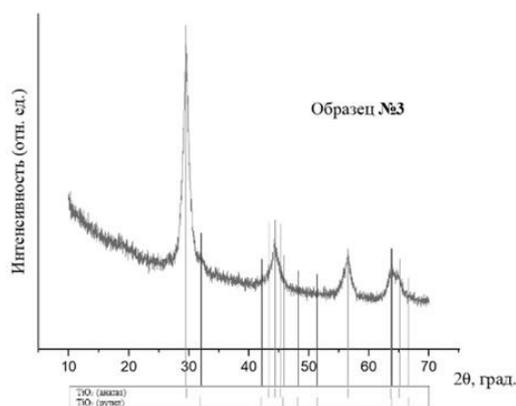


Рис. 1. Дифрактограмма образца №3

Поверхность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии поверхности представлены кристаллитами различного размера. Установлено, что элементы в образце распределены равномерно, для образцов №1 и 2 качественный состав соответствует заложенному в синтезе, а в образце №3 обнаружены атомы хлора, что возможно связано с примесью NH_4Cl .

Для всех полученных образцов сняли спектры диффузного отражения, из которых построением Таука рассчитали ширину запрещенной зоны E_g . Полученные значения представлены в таблице 2.

Табл. 2. Значения E_g для образцов $\text{Ti}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

№ образца	E_g , эВ
1	1.62
2	1.53
3	2.78

Исследования проводились в ресурсных центрах Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель».

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ИРИДИЙ-СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ АНОДА ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА С ПРОТОНО ОБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

Могучих Е.А., Павлец А.С., Кожокарь Е.Л., Соловьева А.А., Коханов А.А., Алексеенко А.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

liza.moguchix@mail.ru

В настоящее время как в мире, так и в России идет бурное развитие водородной экономики, основанной на крупномасштабном электролизе воды для получения чистого “зеленого” водорода. Электролизеры являются важнейшей технологией для производства водорода с низким углеродным следом из возобновляемой или ядерной энергии [1]. При этом электролизный водород имеет неоспоримое преимущество - высокую чистоту, по сравнению с другими способами его получения. Одним из перспективных типов устройств, позволяющих получать “чистый” водород являются электролизеры с протонообменной мембраной (ПОМ-электролизеры). На сегодняшний день высокое содержание иридия в составе анодного катализатора является ключевым барьером для более масштабного внедрения ПОМ-электролизеров для производства водорода. Активация иридиевых катализаторов представляет собой электрохимическую обработку, которая могут существенно повлиять на их поверхностные свойства, морфологию и, в конечном счете, на их каталитическую активность.

В рамках данного исследования были получены иридий-содержащие сплавы ($\text{Ir}/\text{IrO}_x - \text{M1}$; $\text{IrPt} - \text{M2}$; $\text{IrPtRu} - \text{M3}$) и изучена их активность в реакции выделения кислорода после различных протоколов электрохимической активации, которая представляла собой Chrono – хроноамперометрический метод с выдержкой потенциала 1.6 В в течении 300 сек, без вращения [2]; CV – метод циклической вольтамперометрии в диапазонах потенциалов 0.0 – 1.5В, со скоростью развертки 100 мВ/с, до стабилизации поверхности, без вращения [3].

Активность в OER, изучалась методом LSV в атмосфере кислорода при вращении ВДЭ

1600 об/мин. Активность материалов оценивалась по плотности тока, определенного при перенапряжении 1.53В и была рассчитана масс-активность материалов, нормированная на количество Ir на электроде (Рис. 1).

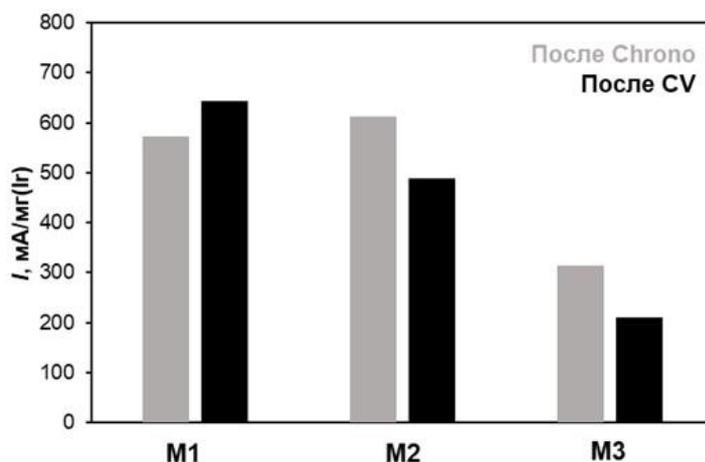


Рис. 1. Гистограммы показателей массовой активности иридий-содержащих катализаторов, определенных при потенциале 1.53 В (ОВЭ)

Несмотря на различную методику активации поверхности, тенденция показателей активности для всех материалов сохранилась аналогичная той, что наблюдалась после хроно.

При количественном учете количества иридия в составе электрокатализаторов, активность биметаллического материала M2 сопоставима с активностью иридиевого материала, а масс-активность M3 в 3.5 раз ниже катализаторов. В результате различных условий активации протекают разные процессы на поверхности иридий содержащих сплавов металлических катализаторов, однако это не оказывает существенного влияния на каталитическую активность.

1. Zhang, T.; Liao, S. A.; Dai, L. X.; Yu, J. W.; Zhu, W.; Zhang, Y. W. Ir-Pd Nanoalloys with Enhanced Surface-Microstructure-Sensitive Catalytic Activity for Oxygen Evolution Reaction in Acidic and Alkaline Media. *Science China Materials* 2018 61:7 2018, 61 (7), 926–938. <https://doi.org/10.1007/S40843-017-9187-1>

2. Bizzotto, F.; Arenz, M.; Quinson, J. Surfactant-Free Ir Nanoparticles Synthesized in Ethanol: Catalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Mater Lett* 2022, 308, 131209. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2021.131209>

3. Abbott, D. F.; Lebedev, D.; Waltar, K.; Povia, M.; Nachtegaal, M.; Fabbri, E.; Copéret, C.; Schmidt, T. J. Iridium Oxide for the Oxygen Evolution Reaction: Correlation between Particle Size, Morphology, and the Surface Hydroxo Layer from Operando XAS. *Chemistry of Materials* 2016, 28 (18), 6591–6604. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.6B02625>

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №-24-79-00280).

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ 100-xPd_xAu@UiO-66-NH₂ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

Морилов Д.П., Тимофеев К.Л., Харламова Т.С.

Томский государственный университет, Томск, Россия

ejsinov@mail.ru

Биомасса представляет собой многообещающую альтернативу нефти и природному газу, позволяя производить ценные продукты экологически более чистыми методами. Среди получаемых из биомассы продуктов 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) считается одним из самых перспективных сырьевых компонентов и ключевой молекулой-платформой, служащей основой для синтеза широкого спектра соединений, открывая новые возможности для устойчивого развития в химической промышленности.

В данной работе рассматриваются свойства моно- и биметаллических катализаторов 100-xPd_xAu (где x и 100-x – массовая доля каждого металла в композиции, масс.%) восстановления 5-гидроксиметилфурфурола (ГМФ), нанесенных на металл-органические координационные полимеры на основе Zr (Zr-МОКП), модифицированных NH₂-группами (UiO-66-NH₂-Y, Y – фракция аминотерфталатных линкеров, %).

Была получена серия катализаторов 100-xPd_xAu@UiO-66-NH₂-50, различающаяся соотношением Pd и Au, при общем содержании металла 2 масс. %. Исходные Zr-МОКП и полученные катализаторы исследовали с использованием комплекса методов, включая рентгенофазовый анализ, низкотемпературную адсорбцию азота, импульсную адсорбцию СО и ИК-спектроскопию. Кроме того, изучались адсорбционные свойства исходных Zr-МОКП в отношении предшественников Pd и Au в водных растворах. Каталитические свойства образцов были исследованы в реакции восстановления ГМФ водородом в реакторе Parr 4560 (Parr, США) при температуре 160 °С, 15 атм Н₂, концентрации ГМФ 0,05 моль/л и мольном соотношении ГМФ/металл 100.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что взаимодействие предшественников металлов с функциональными группами Zr-МОКП в ходе приготовления образцов позволяет сформировать дисперсные биметаллические частицы 100-xPd_xAu разного состава внутри пористого пространства UiO-66-NH₂-50. Результаты исследования каталитических свойств показали, что палладий содержащие образцы в серии 100-xPd_xAu@UiO-66-NH₂-50 обладают высокой активностью, при этом их селективность к различным целевым продуктам зависит от соотношения Pd:Au в катализаторе. Так, для образца 25Pd75Au@UiO-66-NH₂-50 наблюдался высокий выход 2,5-ди(гидроксиметил)тетрагидрофурана (ДГМТГФ) – выше 60% при полной конверсии ГМФ, в то время как для образца Pd@UiO-66-NH₂-50 выход ДГМТГФ не превышал 40%.

В докладе будут представлены результаты исследования адсорбционных свойств UiO-66-NH₂-50 по отношению к предшественникам Pd и Au, а также состава и структурных особенностей катализаторов 100-xPd_xAu@UiO-66-NH₂-50 и их взаимосвязь с каталитическими характеристиками в реакции гидрирования ГМФ, включая обзор путей превращения в исследуемых системах.

1. Choudhary V., Mushrif S. H., Ho C., Anderko A., Nikolakis V. // Am. Chem. Soc. 2013. Т.135. С.3997
2. Chen S., Wojcieszak R., Dumeignil F., Marceau E., Royer S. // Chem. Rev. 2018. Т. 118. С. 11023.
3. Timofeev K.L., Vodyankina O.V. // Reaction Chem. Engin. 2021. Т.6(3). С. 418.
4. Kong X., Zhu Y., Fang Z., Kozinski J. A., Butler I. S., Xu L., Song H., Wei X. // Green Chem. 2018. Т.20. С.3657.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №23-23-00173).

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРЕКУРСОРА НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PtCo/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Невельская А.К.^{1,2}, Гаврилова А.А.¹, Беленов С.В.¹

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

²*Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия*
alina_nevelskaya@mail.ru

Платиносодержащие электрокатализаторы являются важной частью топливного элемента. Для удешевления устройства и повышения активности и стабильности электрокатализаторов платину легируют различными d-металлами (Cu, Co, Ni и т.д.), что можно осуществить различными путями, например применением высокотемпературного метода синтеза – простого и масштабируемого, позволяющего получить катализаторы с высокими функциональными характеристиками. Условия проведения высокотемпературного синтеза, такие как состав газовой атмосферы, время термической обработки, скорость нагрева и охлаждения, могут варьироваться. Природа прекурсоров и тип углеродного носителя также оказывают влияние на структуру и функциональные характеристики платиносодержащих катализаторов. Так, например использование Pt/C катализатора с равномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя в качестве основы предположительно позволит получить наиболее эффективные катализаторы. Именно поэтому подбор оптимальных условий синтеза является важной задачей для получения таких материалов.

Методом высокотемпературного синтеза были получены PtCo/C катализаторы, для которых в качестве основы были использованы Pt/C катализаторы с массовой долей платины 20% как с равномерным, так и с неравномерным распределением наночастиц по поверхности углеродного носителя. Pt/C катализаторы с осажденными различными методами на наночастицы платины

гидроксидом кобальта (II) были подвергнуты термической обработке при 700 °С в атмосфере смеси газов аргон/водород. В трехэлектродной ячейке были изучены особенности электрохимического поведения полученных материалов после термической обработки, что позволило оценить их каталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК). Следующим этапом исследования запланирована оценка стабильности полученных катализаторов в результате стресс-тестирования.

Таким образом метод высокотемпературного синтеза является простым и технологичным способом получения PtCo/C катализаторов, обладающих высокими функциональными характеристиками, что также позволяет снизить количество дорогостоящей платины.

1. Kolluru S. et al. Recent developments in Pt-based alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction in fuel cells // *Materials Today: Proceedings*. Vol. 92. P. 764–770.
2. Zhong H. et al. Tuning oxygen reduction reaction activity via structure orientation and surface arrangement: A study on ordered PtCo/C catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022. Vol. 47, № 97. P. 40952–40960.
3. Xing Z. et al. Structure engineering of PtCu₃/C catalyst from disordered to ordered intermetallic compound with heat-treatment for the methanol electrooxidation reaction // *Nano Research*. 2022. Vol. 15, № 5. P. 3866–3871.
4. Liu X. et al. Design principle and synthetic approach of intermetallic Pt-M alloy oxygen reduction catalysts for fuel cells // *Chinese Journal of Catalysis*. 2023. Vol. 45. P. 17–26.
5. Tong L. et al. Platinum intermetallic nanoparticle cathode catalysts for proton-exchange-membrane fuel cells: Synthesis and ordering effect // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2023. Vol. 39. P. 101281.

*Работа выполнена при поддержке РНФ (проект №24-79-00279).
Место реализации проекта Южный федеральный университет.*

ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА АНАЛИЗА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Ненастьева А.О.^{1,2}, Тимчук А.В.^{1,3}, Альмяшев В.И.^{1,3,4}

¹ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», Ленинградская область, Сосновый Бор, Россия

²ИЯЭ «СПбПУ», Ленинградская область, Сосновый Бор, Россия

³СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург, Россия

⁴Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

nastyanenastyeva21@gmail.com

Разрабатываемая информационная система анализа и прогнозирования свойств материалов предназначена для поддержки принятия решений при выборе и/или анализе материалов с учетом особенностей их применения. Система отвечает трем критериям: обеспечивает полноту поиска исходных данных о свойствах веществ и материалов, полноту извлечения информации, необходимой для практического использования и удобство ее представления. В информационной системе содержатся данные о наиболее важных свойствах веществ и материалов, включая физические (температура плавления/кипения, плотность, удельное сопротивление, вязкость, теплопроводность, температуропроводность, коэффициент термического расширения, коэффициент диффузии, микротвердость и др.), химические (электроотрицательность, растворимость, химическая стойкость и др.) и термодинамические свойства (энтальпия и энтропия образования, энтальпия и энтропия плавления, теплоемкость, поверхностная энергия и др.), а также данные о фазовых равновесиях в виде диаграмм состояния (рисунок 1). Для создания новых материалов и эффективного использования техники фазовых диаграмм необходима разработка программных модулей, позволяющих прогнозировать (рассчитывать) свойства материалов, основываясь на информации о фазовых равновесиях как на базовой. В части программных модулей динамического отображения фазовых диаграмм на данный момент реализованы алгоритмы, позволяющие автоматизировать рутинные пересчеты и избавить пользователей от ошибок, связанных с ними (например, пересчет масс. % в ат. %, температурных шкал, расчет состава, количества и соотношения сосуществующих фаз и т.д.). Помимо динамических диаграмм состояния в системе предполагается реализация различных способов графического представления справочной и расчетной информации. Доступ к информационной системе будет реализован как в виде локального программного обеспечения, так и удаленно через веб-интерфейс.

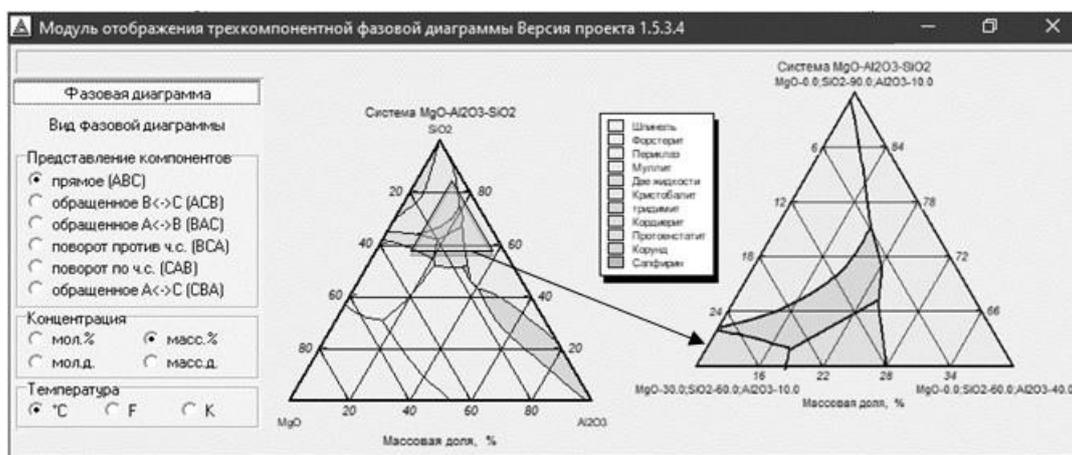


Рис. 1. Модуль отображения трехкомпонентной фазовой диаграммы

Создание единой информационной системы, ориентированной на анализ и прогнозирование свойств материалов, позволит значительно повысить эффективность решения фундаментальных и прикладных задач материаловедения [1]. Авторы выражают надежду на то, что разрабатываемая система окажется полезной при решении этой проблемы.

1. Мазурин О.В., Гусаров В.В. Будущее информационных технологий в материаловедении. // Физика и химия стекла. 2002. Т. 28. №. 1. С.74-86.

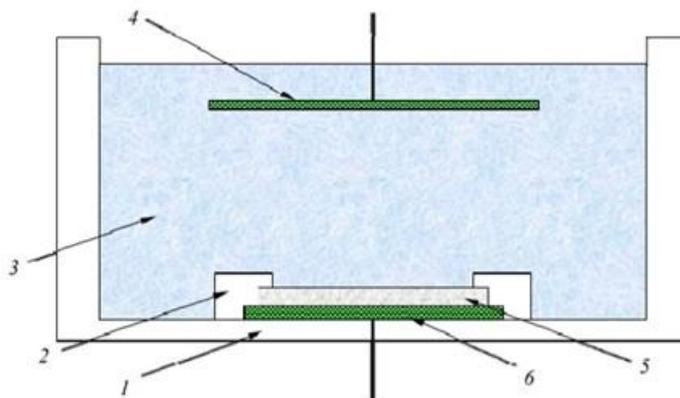
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Никитин М.С., Соколов А.М., Моняк А.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
enen.max@yandex.ru*

Пористый оксид алюминия – один из перспективных наноматериалов, который может использоваться как основной объект исследований, так и в качестве основы для создания новых наноструктур. Пористый анодный оксид алюминий (ПАОА) представляет собой наноструктурную модификацию оксида алюминия, реализованную методом электрохимического анодирования на поверхности алюминия [1].

Изготовление ПАОА. Методика производства пористого оксида алюминия заключается в электрохимическом травлении алюминия в однокамерной электролитической ячейке вертикального типа, общая схема установки приведена на рис. 1. Ячейка состоит из двух электродов (анода и катода) и ванны с электролитом. Все конструктивные части ячейки выполнены из фторопласта. Контактная площадка для размещения алюминиевой подложки представляет собой латунный диск, вмонтированный во фторопластовый пьедестал [2].



**Рис. 1. Принципиальная схема однокамерной вертикальной электролитической ячейки:
1 – фторопластовая ванна; 2 – герметичное кольцо; 3 – раствор электролита; 4 – электрод – катод
(платинородиевый); 5 – алюминиевая пластина; 6 – электрод – анод (алюминиевый)**

Структура и формирование ПАОА. Структура ПАОА очень напоминает структуру пчелиных сот (рис. 2), где в центре каждой ячейки диаметром D из оксида алюминия Al_2O_3 формируется пора диаметром d . От алюминиевой основы пористый слой отделяет барьерный слой оксида толщиной h_0 .

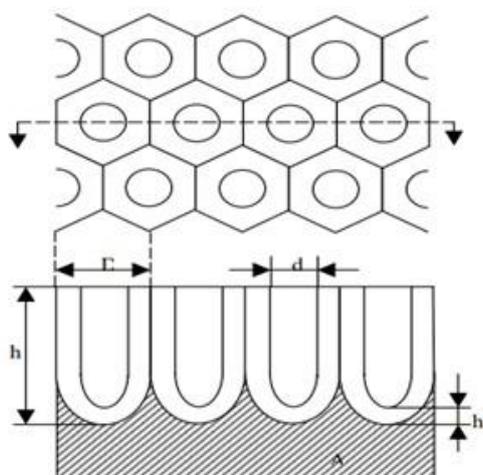


Рис. 2. Поверхность и поперечное сечение пористого оксида алюминия

В основном процесс порообразования происходит в местах дефектов (или неоднородностей) на поверхности алюминия, поэтому, чем более чистый будет алюминий, тем более равномерной будет структура пленки [3].

Области применения ПАОА. ПАОА является одним из основных материалов в электрохимической технологии создания микроэлектронных многокристальных модулей. используется для формирования диэлектрического покрытия (1–150 мкм) алюминиевых оснований, в качестве межэлементной (между дорожками) и межуровневой изоляции в многоуровневых системах межсоединений [4, 5].

Вывод. На основе представленных данных, можно заключить, что пористый оксид алюминия представляет собой очень перспективный материал, способный выполнять широкий класс задач. Технология создания ПАОА уже хорошо изучена, это позволяет быстро создавать данный материал с высокой воспроизводимостью и использовать его в качестве основы для научных проектов.

1. Ануфриев И.Е. et al. Нанопористые мембраны на основе оксида алюминия для гомогенизации липосомального раствора // Вестник НовГУ. 2023. 1(130). 9-21. DOI: 10.34680/2076-8052.2023.1(130).9-21
2. Патент на полезную модель: «Электрохимическая ячейка для получения пористых анодных оксидов металлов и полупроводников». Заявитель СПбГЭТУ. Авторы: Травкин П.Г., Соколова (Муратова) Е.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А. № 2012122692 (01.06.2012)
3. Муратова Е.Н. et al. Особенности формирования свободных наноразмерных пористых мембран оксида алюминия из фольги и новые области применения // Физика и химия стекла, 2017, Т.43, №2, С. 207-215.
4. Наночастицы, наносистемы и их применение. Пористые каталитически активные носители / под ред. В. А. Мошникова, А. И. Максимова. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022, 236 с.
5. Спивак Ю. М. и др. Пористый оксид алюминия для применения в медицине, включая адресную доставку лекарств // Нано- и микросистемная техника, 2022, Т. 25, №5, С. 258-268.

РАСЩЕПЛЕНИЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИХ РАСЩЕПЛЕННЫХ ФОРМ

Новиков С.С., Силуков О.И.
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
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 отдельные 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 из водного раствора метанола. В рамках данного метода карбонатные формы слоистых двойных гидроксидов были синтезированы гидротермальным методом, который заключается в смешивании в автоклаве нитратов соответствующих металлов с уротропином и дальнейшее нагревание данной смеси в течение дня при 150°C, после чего вещество промывалось и сушилось. 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 получаются при ионном обмене 200 мг карбонатной формы СДГ в 20 мл кислого раствора нитрата натрия. Сам метод состоял в двухдневном перемешивании СДГ с раствором нитрата натрия и азотной кислоты, с заменой раствора после первого дня перемешивания. Качество полученных нитратных форм подтверждалось методом рентгенофазового анализа. Полученные нитратные формы применялись для исследования расщепления СДГ в водных растворах органических веществ (ДМСО, ДМФА, формаид, ТГФ, изопропанол, N-метил-2-пирролидон, ацетонитрил), осуществляемое путем формирования суспензии СДГ под ультразвуковым воздействием в течении часа в бесконтактном диспергаторе при мощности 50%. 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. Также было исследовано влияние платины как сокатализатора. Результаты фотокаталитического исследования показали, что расщепление слоистых двойных гидроксидов является эффективным методом повышения их фотокаталитической активности, так активность Ni/Al-СДГ увеличилась на 55% и при введении платины на 96%.

1. Gholami P. et al. Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity. 2020, 81, 352-359.

2. Qiu L. et al. Structural characterisation and thermal properties of exfoliated polystyrene/ZnAl layered double hydroxide nanocomposites. 2005, 87, 433-440.

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 наноэлектроники», «Инновационные технологии композитных наноматериалов».

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА GDVO₄:EU НА ЕГО СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Нурлыбаева А., Королева А.В., Медведев В.А., Борисов Е.В., Васильева А.А.
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
altynzann@gmail.com

Ванадат гадолия привлекает значительный научный интерес на протяжении последних десятилетий, что связано с особенностями его кристаллического строения. Ванадаты со структурой циркона RVO₄ (R = Gd, Y), легированные оптически активными редкоземельными ионами (РЗИ), общепризнанно являются перспективными лазерными материалами благодаря набору уникальных свойств: хорошей химической стабильности, высокой теплопроводности и большими сечениями поглощения и вынужденного излучения [1], а также применяются в области оптической термометрии [2]. Структурные свойства и морфология порошков (оксидных материалов) существенно зависят от выбранного синтетического подхода и определяются температурно-временным режимом синтеза. В нашей работе исследуется фазообразование и возможность стабилизации структуры путем

оптимизации условий синтеза ванадата гадолиния при допировании его ионами европия. Синтез образцов осуществлялся методом Печини [3]. Работа направлена на установление зависимости/отсутствие зависимости между концентрационными соотношениями компонентов реакционной смеси (лимонная кислота, этиленгликоль, оксиды металлов) и структурой получаемых образцов. Для определения оптимальных условий синтеза нанокристаллических порошков методом Печини были получены серии образцов с варьированием концентраций лимонной кислоты и этиленгликоля в реакционной системе. Параллельно проводились контрольные синтезы $GdVO_4$ не легированных европием. Ниже представлены дифрактограммы для образцов $GdVO_4:Eu$ (1%) (рис. 1а) и нелегированного $GdVO_4$ (рис. 1б), синтезированных при оптимальных концентрационных параметрах. Из представленных данных можно заключить, что полученные образцы монофазны.

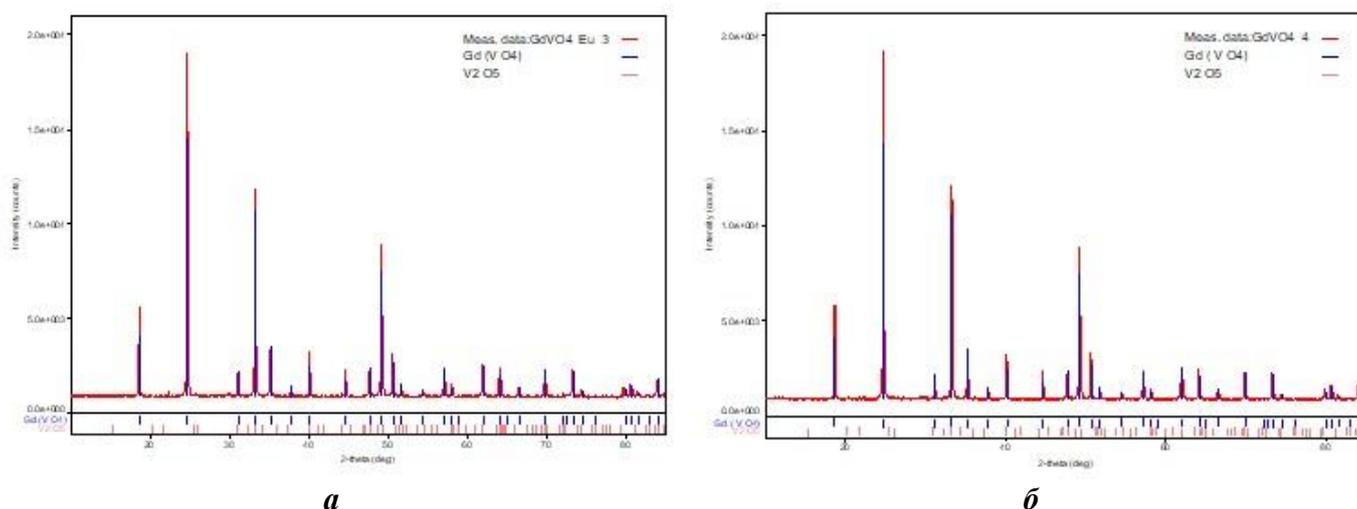


Рис. 1. Дифрактограммы а) образца $GdVO_4:Eu$ (1%), б) образца $GdVO_4$

1. Климин С.А. и др. Спектроскопическое исследование кристаллов $GdVO_4 : Yb + Er$ // Квантовая электроника, 50:3 (2020), 259–262.
2. Borisov E.V. et al. Wide-range ratiometric optical thermometry using low-doped $LuVO_4:Pr^{3+}$ phosphor // Optical Materials. 2024. V. 157. Part. 2. P. 116351.
3. Kolesnikov I.E. et al. Effect of calcination temperature on thermometric performances of ratiometric co-doped $Gd_2O_3:Tb^{3+}, Eu^{3+}$ nanothermometers // Cer. Int., 2023, 6899-6905.

Авторы выражают благодарность Ресурсным центрам СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования». Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 23-72-01028

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫГОРАНИЯ ПИРОЛЕТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Обертюк М.И.¹, Прудников П.В.^{1,2}

¹*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия*

²*Центр новых химических технологий ИК СО РАН,*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск, Россия

mobertuyk@gmail.ru

Благодаря своей превосходной поверхностной активности пористый углерод [1] находит широкое применение в промышленности для очистки и разделения потоков газа и жидкости [2], а также в электродах суперконденсаторов [3].

Однако микроскопическая структура этих материалов до сих пор остается предметом дискуссий. Из-за их неупорядоченной природы детальную микроструктуру невозможно определить с помощью экспериментальных методов, таких как дифракция рентгеновских лучей или просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.

Разработаны множество моделей Монте-Карло, описывающих окисление двумерной структуры [4] или трёхмерной решётки [5] которые являются начальной попыткой реалистично описать атомную структуру этих материалов и их окисление. Основной проблемой данных моделей является наличие

одной ячейки и отсутствие топологии, приближённой к экспериментальным структурам.

В данной работе разработано описание окисления пиролитического углерода методом Монте-Карло, представляющего собой трёхмерную модель пиролитического углерода, который состоит из трёхмерных макропор. Преимуществом данного подхода также является возможность его применения к различным сортам технического углерода.

Самым малым объектом моделирования является участки трёх типов: углерод, зола и пору. Вторым по величине объектом моделирования является макропора, которая состоит из участков, распределённых случайным образом.

В каждой макропоре происходит моделирование окисления — случайного блуждания по участкам. Для каждого процесса одновременно запускается восемь случайных блужданий без пересечений. При попадании на углерод — он превращается в пору, при попадании на золу — следующий этап блуждания продолжается с этого участка (зола при этом никак не видоизменяется), при попадании на пору блуждание прекращается. Размер макропоры для представленного моделирования равен четырём.

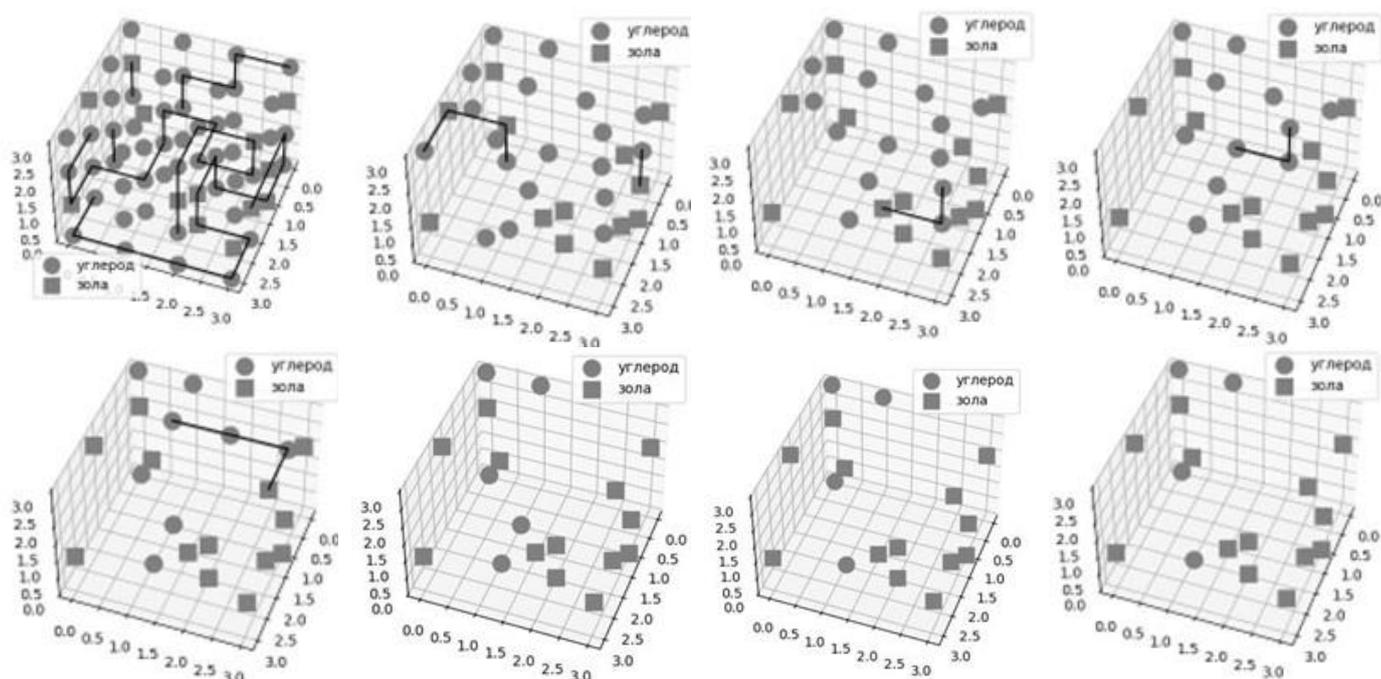


Рис. 1. Процесс окисления макропоры при каждой подаче тепла

Всего для каждой макропоры происходит восемь запусков случайных блужданий, т. е. восемь раз в систему подаётся тепло. Процесс окисления макропоры при каждой подаче тепла представлен на рисунке 1.

Самым крупным объектом моделирования является пиролитический углерод, который является структурой, состоящей из макропор, которые выгорают каждый раз в одинаковой последовательности от источника тепла, находящегося в точке (0;0;0). На рисунке 2 (слева) представлен процесс выгорания пиролитического углерода в зависимости от подачи тепла. Заметно, что со временем процесс выгорания замедляется, т. к. углерода, способного к выгоранию, становится меньше.

Начальное состояние макропоры задавалось исходя из характеристик технического углерода Т900: не более 0.15 зольности, т. е. содержание углерода не менее 0.85. Процент содержания углерода в ста запусках представлен на Рис. 2 (справа). На графике заметно одно значение ниже 0.85, но оно объясняется погрешностью моделирования. Расположение макропор в пиролитическом углероде задавалось случайным блужданием в трёхмерном пространстве размером 4x4x4.

В дальнейшем планируется сравнить данные моделирование с результатами, полученными при решении уравнений химической кинетики и экспериментально. Также планируется добавить в моделирование возможность моделирования макропор разного размера в структуре, вероятность выгорания макропор и возможность выгорания участка золы с определённой вероятностью.

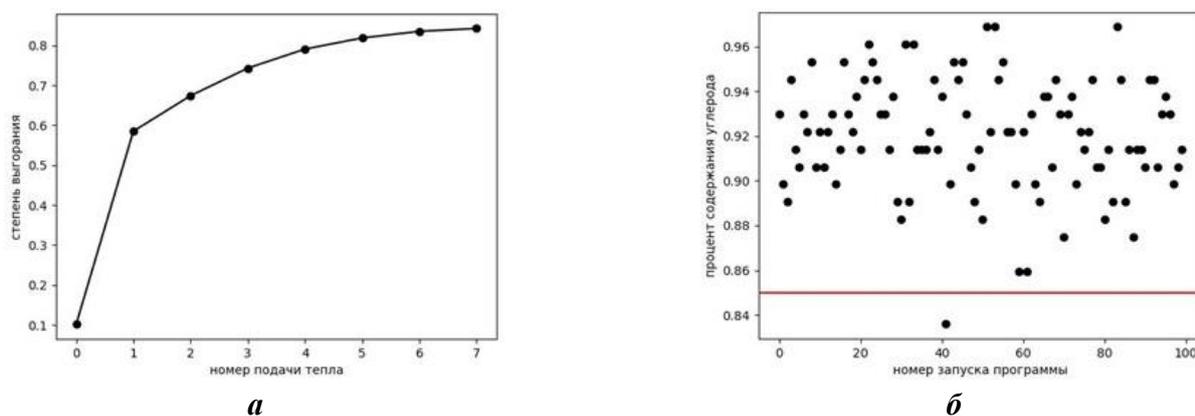


Рис. 2. Зависимость степени выгорания технического углерода от номера подачи тепла (справа), результат ста запусков моделирования начального состояния макропор в составе пиролитического углерода (слева)

1. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity Academic Press, 1982., 313 p.
2. Sircar S. et al Activated carbon for gas separation and storage // Carbon. 1996. V. 34. №. 1. С.1-12.
3. Qu D.Y. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors // Journal of Power Sources. 2002. V. 109. С.403-411.
4. Jovanovic R. et al. Lattice Monte Carlo simulation of single coal char particle combustion under oxy-fuel conditions // Carbon. 2015. Fuel 151. С.172-181.
5. Suzuki A. et al. Percolation model for simulation of coal combustion process // Proceedings of the Combustion Institute. 2002. V. 29. С.456-466.

ЦИКЛОДЕКСТРИН СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ – СОРБЕНТЫ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Огаркова И.В.¹, Тарасов А.Е.², Фадеева Н.В.¹, Кураева Ю.Г.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

Ogarkova.inna712@gmail.com

Циклодекстрин (ЦД) – макроцикл, состоящий из глюкопиранозных фрагментов. Чаще всего применяют α -, β - и γ -ЦД, построенные из 6, 7 и 8 фрагментов глюкопиранозы соответственно [1]. Внутренняя часть молекулы неполярна, поэтому она может захватывать в полость цикла различные вещества, что стало причиной их распространенности в медицине, и других областях для модификации химической активности молекулы гостя, удерживания летучих веществ, улучшения растворимости веществ [2].

Разработка хиральных полимерных ЦД-содержащих сорбентов является актуальной задачей, в связи с широкой областью их применения – от доставки лекарственных средств, до пищевой промышленности [3]. В настоящее время существует большое множество полимерных матриц, с которыми можно связать ЦД, однако наибольший интерес среди них представляют сорбенты на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полипропиленгликоля (ППГ). ПЭГ амфифильный, простой в получении, проявляет низкую токсичность, растворяется в воде и большинстве органических растворителей, концевые группы полимерных цепей могут быть легко модифицированы, что позволяет проводить его постфункционализацию. ППП имеет много общих свойств с ПЭГ, однако в отличие от него, растворимость ППП в воде низкая и значительно уменьшается с возрастанием молекулярной массы, в то время как растворимость в органических растворителях увеличивается [4]. В качестве мостиковых молекул, связывающих гидроксильные группы полимера и ЦД могут выступать диизоцианаты. В результате протекания реакции уретанообразования получают полимер, модифицированный ЦД, который можно использовать как хиральную неподвижную фазу для газовой хроматографии [3].

Целью работы является синтез полимеров, содержащих в своем составе циклодекстрин и подходящих для использования в качестве неподвижной фазы для газовой хроматографии.

В ходе выполнения работы был синтезирован звездообразный олигомер, в котором ядром является молекула метил- β -циклодекстрина, а лучами олигомеры ППП. Для получения

звездообразного полимера катионной полимеризацией в присутствии метилового спирта был синтезирован метилированный ППГ, содержащий только одну гидроксильную группу на конце полимерной цепи. Молекулярная масса метилированного ППГ составила $M_n = 360$, $M_w = 560$ г/моль, содержание гидроксильных групп 2,61 масс.%. Далее из метилированного ППГ был получен макроизоцианат за счет его взаимодействия с изофорондиизоцианатом. Далее макроизоцианат взаимодействовал с метил- β -циклодекстрином с образованием звездообразного полимера. Молекулярная масса звездообразного олигомера составляет $M_n = 660$, $M_w = 1430$ г/моль. Величина молекулярной массы звездообразного олигомера, превышающая таковые для исходных реагентов, свидетельствует о успешном синтезе целевого олигомера. Звездообразный олигомер имеет температуру стеклования -49 °С. Потеря массы в ходе термической деструкции синтезированного олигомера наблюдается в диапазоне температур 200 – 400 °С. Максимальная потеря массы наблюдается при 324 °С.

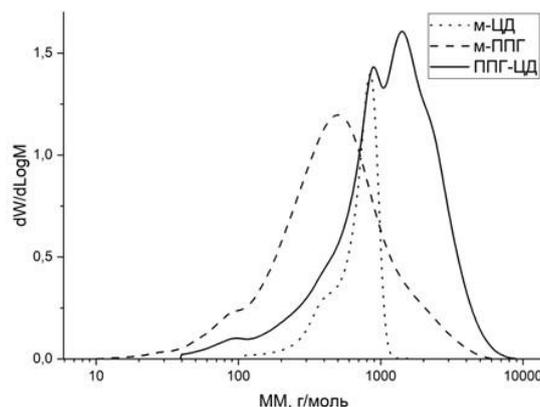


Рис. 1 Молекулярно-массовое распределение: м-ЦД – метилированный ЦД, м-ППГ – метилированный ППГ, ППГ-ЦД – ЦД содержащий ППГ

1. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry//Chem. rev. 1998. Т. 98. №. 5. С. 1743-1754.
2. Saenger W. Cyclodextrin inclusion compounds in research and industry //Angewandte Chemie International Edition in English. – 1980. – Т. 19. – №. 5. – С. 344-362.
3. Crini G., Morcellet M. Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins //Journal of Separation Science. – 2002. – Т. 25. – №. 13. – С. 789-813.
4. Herzberger J. et al. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 4. – С. 2170-2243.

*Работа выполнена в рамках государственного задания № 124013000722-8.
Работа выполнена с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.*

Ni/ZrO₂ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА: ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ ГИДРОКСОКИСИДА ЦИРКОНИЯ

Омаров Ш.О.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
somarov@mail.ioffe.ru*

В последние годы ZrO₂ привлекает внимание исследователей как носитель катализаторов перспективных каталитических процессов. В частности, паровая конверсия возобновляемого глицерина (ПКГ) потенциально может заменить исчерпаемый природный газ для получения H₂ или синтез-газа. Однако требуется детальное изучение влияния свойств носителя Ni-содержащего катализатора из-за более сложного химизма ПКГ и повышенного требования к стабильности катализатора [1]. Несмотря на преимущества (кислородная дефектность, основность поверхности) перед классическими носителями (Al₂O₃ и др.) в составе катализаторов ПКГ [2] проблемы слабо развитой пористости ZrO₂ и регулируемости физико-химических свойств препятствует более широкому использованию ZrO₂. Их улучшение введением стабилизирующих добавок (Y₂O₃, MgO и др.) не раскрывает всего потенциала ZrO₂ как носителя, поэтому актуальным является изучение иных подходов улучшения его свойств.

Одним из таковых является изменение предыстории предшественника ZrO₂ – ZrO₂·nH₂O,

получаемого осаждением из водных растворов солей, в т.ч. для промышленных катализаторов. Ранее было показано [3], что старение коагеля $ZrO_2 \cdot nH_2O$ при $pH=10$ и $90^\circ C$ позволяет значительно улучшить пористость ZrO_2 за счёт процесса распада агрегатов первичных наночастиц $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Дальнейшим шагом стало исследование влияния условий осаждения (осадитель: $NH_3 \cdot H_2O$, $NaOH$) и старения (длительность 0-24 ч, примесные ионы Si^{4+} , выщелачиваемый из стенок реактора старения, или Na^+ из осадителя) на закономерности формирования, активность и стабильность Ni/ZrO_2 катализаторов ПКГ. Синтез Ni/ZrO_2 осуществлялся пропиткой по влагоемкости $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с различной предысторией из расчёта на 8-10% мас. NiO из $Ni(NO_3)_2$, с последующей термообработкой при 600 или $800^\circ C$ и восстановительной активацией при $600^\circ C$.

Было обнаружено образование метастабильной тетрагональной модификации $t-ZrO_2$ вследствие частичного растворения Ni^{2+} с образованием твёрдого раствора замещения $t-ZrO_2(Ni^{2+})$. Этому предшествовало образование гидроксонитрата $Ni_xZr_y(OH)_z(NO_3)_{2x}$ на стадии пропитки. Количество образующегося $Ni_xZr_y(OH)_z(NO_3)_{2x}$ и твёрдого раствора снижается для исходного агрегированного $ZrO_2 \cdot nH_2O$, а также состаренного в течение 6 ч $ZrO_2 \cdot nH_2O$ с примесью Si^{4+} (0,80%) и Na^+ (0,43%).

Выявлено, что увеличение длительности старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ приводит к систематическому уменьшению размера кристаллитов ZrO_2 , увеличению количества кислородных дефектных участков и основных центров поверхности Ni/ZrO_2 , а также активной поверхности наночастиц Ni^0 .

Наличие примесей Si^{4+} или Na^+ в исходном $ZrO_2 \cdot nH_2O$ способствовало увеличению количества основных центров поверхности Ni/ZrO_2 , уменьшению или увеличению дефектности поверхности, а также увеличению или снижению активной поверхности наночастиц Ni^0 соответственно.

Установлено, что характеристики пористости Ni/ZrO_2 (S_{y0} , объём пор) «генетически» связаны с пористостью исходного $ZrO_2 \cdot nH_2O$: для Ni/ZrO_2 , полученного на основе состаренного $ZrO_2 \cdot nH_2O$, сохраняются повышенные S_{y0} , объём пор по сравнению с исходным $ZrO_2 \cdot nH_2O$.

Выявленные изменения сохраняются после повышения температуры обработки NiO/ZrO_2 с 600 до $800^\circ C$, а дефектность поверхности Ni^0/ZrO_2 напрямую коррелирует с количеством $t-ZrO_2$.

Испытания Ni/ZrO_2 в паровой конверсии глицерина ($p=1$ ат, 130 мг образца, 7,2 мл/ч, 20% мас. глицерина в воде, $T=520$ и $600^\circ C$, рисунок 1А) показали, что активность катализаторов по значению частоты оборотов ($TOF(H_2)$, c^{-1}) обратно зависит от величины активной поверхности наночастиц Ni^0 (рисунок 1Б), а также экстремально от числа или плотности дефектных центров поверхности ZrO_2 . Стабильность катализаторов (скорость дезактивации в течение 2 ч испытаний) возрастает с увеличением основности (рисунок 1В) и дефектности поверхности ZrO_2 , а также объёма пор. Установлено, что активность катализаторов экстремально коррелирует с содержанием $t-ZrO_2$, а стабильность увеличивается с ростом содержания $t-ZrO_2$ в фазовом составе носителя, что дополняет результаты [4].

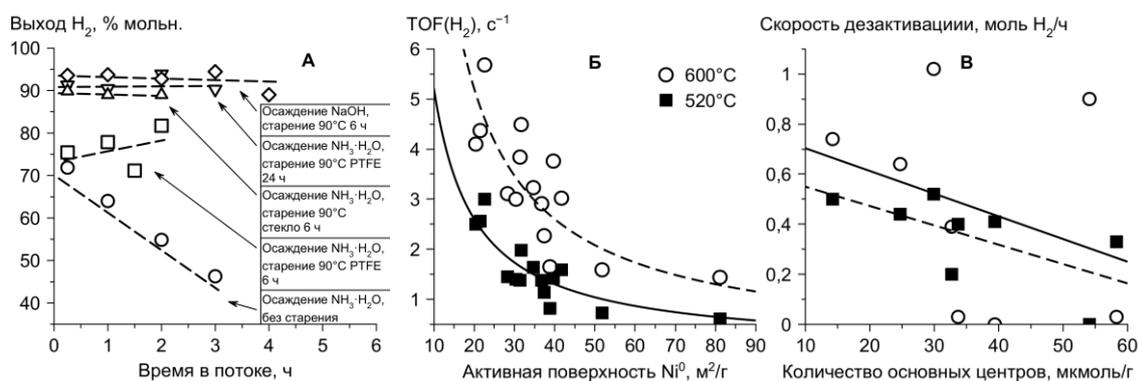


Рис. 1. Результаты каталитических испытаний

1. Desgagnés A. et al. Improvement strategies for Ni-based alcohol steam reforming catalysts // Journal of Energy Chemistry. 2023. V. 86. P. 447-479.
2. Charisiou N.D. et al. Glycerol steam reforming for hydrogen production over nickel supported on alumina, zirconia and silica catalysts // Topics in Catalysis. 2017. V. 60. P. 1226-1250.
3. Омаров Ш.О., Пахомов Н.А. Варьирование условий осаждения и старения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ как способ регулирования фазового состава и текстуры ZrO_2 // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 5. С. 335-343.
4. Omarov Sh.O. et al. Influence of the initial state of ZrO_2 on genesis, activity and stability of Ni/ZrO_2 catalysts for steam reforming of glycerol // Applied Catalysis A. 2021. V. 616. P. 118098.

СИНТЕЗ ГЕОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Орлов К.В., Алексеев А.А., Голубева О.Ю.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, Санкт-Петербург, Россия

orlovkirill2002@inbox.ru

Геополимеры – новый класс минеральных неорганических полимерных материалов широкого назначения, получаемых щелочной активацией силикатного сырья природного и техногенного происхождения (каолин, зола уноса, металлургические шлаки и др.). Общая формула геополимера может быть представлена в виде: $Mn[-(SiO_2)_z - AlO_2 -]n \cdot wH_2O$, где M – катион (Na^+ , K^+), n – степень поликонденсации, $z \geq 1$. Данные материалы характеризуются высокими прочностными свойствами, термостабильностью, химической стойкостью по отношению к агрессивным химическим средам. Основными областями применения геополимеров являются экологичное строительство с применением аддитивных технологий, получение покрытий, носителей катализаторов, пористых, огнеупорных, вяжущих и биосовместимых материалов, а также иммобилизация радиоактивных и токсичных отходов, что обуславливает их значимость для отечественного научно-технологического суверенитета.

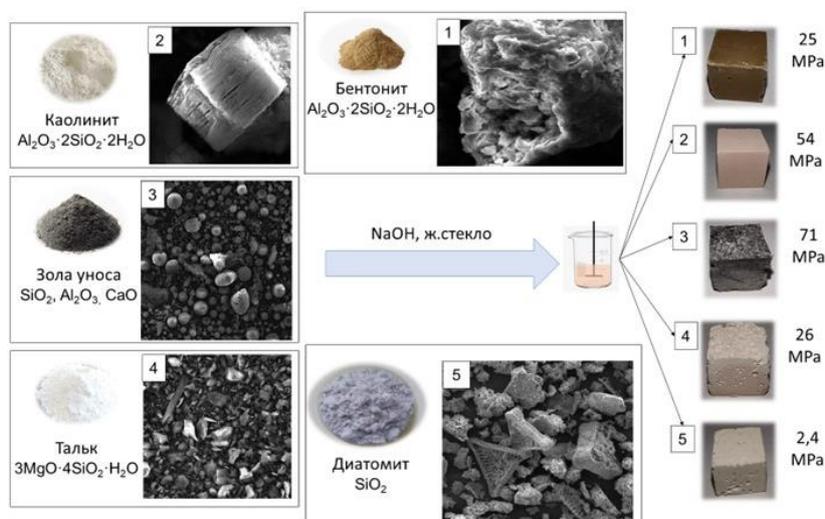


Рис. 1. Принципиальная схема получения и прочность на сжатие геополимерных материалов из природного и техногенного сырья

Разработана технология получения геополимеров из отечественного сырья природного и техногенного происхождения (каолинита, бентонита, талька, диатомита и золы уноса), включающая в себя несколько стадий. На первом этапе проводилась термоактивация сырья для получения аморфизированных порошков, обладающих большей реакционной способностью. На следующем этапе осуществлялся синтез геополимеров, в ходе которого были определены максимальные соотношения твердой и жидкой фаз, также подобраны оптимальные составы. На третьем этапе полученные геополимеры отверждались при заданной относительной влажности воздуха и выдерживались в печи 2 суток. Показано, что геополимеры на основе магнийсодержащего сырья и диатомита обладают меньшей прочностью на сжатие по сравнению с алюмосиликатными материалами.

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СИСТЕМЕ $BiPO_4-UPO_4-(H_2O)$

Осминина А.А.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

Санкт-Петербург, Россия

alenaosminina3001@gmail.com

В настоящее время соединения вида Me_3PO_4 и сложные ортофосфаты трехвалентных катионов рассматриваются как перспективные функциональные материалы благодаря их нелинейно-оптическим свойствам, ионной проводимости и т.д. Материалы на основе ортофосфатов РЗЭ перспективны в качестве иммобилизационной и термостойкой керамики [1]. Люминесцентные

наноматериалы на основе допированных ортофосфатов РЗЭ имеют потенциальное применение в оптических системах, дисплеях высокой четкости, медицинском и биологическом анализе, а также в создании флуоресцентного изображения [2].

Так, благоприятное влияние на интенсивность люминесценции фосфатов иттрия оказывает включение ионов Bi^{3+} в кристаллическую решетку фосфата [3]. Из-за относительно небольшого различия ионного радиуса Bi^{3+} с ионами РЗЭ BiPO_4 также может быть хорошим носителем при его легировании ионами редкоземельных элементов [4]. Такие наночастицы BiPO_4 , легированные ионами РЗЭ, являются потенциальными кандидатами для фотонных и люминесцентных применений.

В литературе не представлена фазовая диаграмма системы $\text{BiPO}_4\text{-YPO}_4$. Работа направлена на изучение влияния времени изотермической выдержки при гидротермальной обработке (ГТО) на формирование кристаллических фаз в системе $\text{BiPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$.

В настоящей работе были получены образцы системы $\text{BiPO}_4\text{-YPO}_4\text{-(H}_2\text{O)}$ путем совместного осаждения водных растворов нитратов иттрия и висмута с раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, а также с последующей ГТО полученных суспензий при 200°C в течение 9 часов, 9 суток и 28 суток при $\text{pH}=1$. Состав образцов обозначен как мольная доля Bi (x) от суммарного количества Bi и Y в образце, определенного методом РСМА.

По данным рентгенофазового анализа в образцах, полученных методом осаждения, наблюдаемое постоянство величины объема элементарной ячейки, отнесенной к числу формульных единиц в ячейке, (V/Z), для составов от $x=0.13$ до $x=0.97$ может свидетельствовать о кристаллизации двух фаз: $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана и BiPO_4 со структурой ксименгита и об отсутствии формирования твердых растворов на основе этих фаз. Фосфат иттрия (образец с $x=0.00$) кристаллизуется в фазе со структурой ксенотима YPO_4 .

ГТО со временем изотермической выдержки 9 часов также приводит к образованию двухфазных образцов в диапазоне от $x=0.07$ до $x=0.92$ и содержат BiPO_4 со структурой ксименгита и $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ со структурой рабдофана с постоянными значениями V/Z в указанном диапазоне составов, что свидетельствует об отсутствии формирования твердых растворов. Образцы составов от $x=0.04$ до $x=0.06$ и образцы с составами $x=0.95$ и выше являются трехфазными и кристаллизуются в фазах со структурой ксименгита BiPO_4 , со структурой рабдофана $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, со структурой ксенотима YPO_4 в первом случае и со структурами ксименгита и моноклинного BiPO_4 , со структурой рабдофана $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ во втором случае.

При повышении времени изотермической выдержки до 9 суток происходит постепенная трансформация фазы со структурой рабдофана $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в фазу со структурой ксенотима YPO_4 и фазы со структурой ксименгита в моноклинный BiPO_4 . Так, наблюдаются трёхфазные области для составов от $x=0.15$ до $x=0.84$.

Для осаждения и 9 часов ГТО V/Z для фазы со структурой рабдофана, а также для осаждения, 9 часов и 9 суток ГТО V/Z для фазы со структурой ксименгита остаются постоянными и равными $(V/Z)_{\text{рабд.}} \approx 85 \text{ \AA}$ и $(V/Z)_{\text{ксим}} \approx 91 \text{ \AA}$. Объем элементарной ячейки для фазы со структурой рабдофана после 9 суток ГТО увеличивается до $\sim 86 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора состава $\text{Y}_{0.92}\text{Bi}_{0.08}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; и после 28 суток для образца $x=0.68$ до $\sim 87 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора состава $\text{Y}_{0.8}\text{Bi}_{0.2}\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Объем элементарной ячейки ксенотима остается постоянным для всех составов и времени ГТО ($(V/Z)_{\text{ксен}} \approx 72,5 \text{ \AA}$). Объем элементарной ячейки фазы моноклинного BiPO_4 постоянен для состава $x=1.00$ и равен $\sim 74 \text{ \AA}$. Однако при времени ГТО 9 суток и 28 суток для составов, содержащих Y , наблюдается незначительное понижение объема элементарной ячейки моноклинного BiPO_4 до $\sim 72,5 \text{ \AA}$, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора, состава $\text{Bi}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{PO}_4$.

1. Enikeeva M.O. et al. The Influence of Condition of the Monazite Structured $\text{La}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{PO}_4$ Nanocrystals Sintering on Thermal and Mechanical Properties of the Material // *Nanosyst: Phys, Chem, Math.* 2021. V. 12. P. 799-807.

2. Jinxiu W. et al. Morphology formation mechanism and fluorescence properties of nano-phosphor $\text{YPO}_4:\text{Sm}^{3+}$ excited by near-ultraviolet light // *J. Alloys Compd.* 2019, V. 821. P. 153535.

3. Khan S.A. et al. New physical insight into crystal structure, luminescence and optical properties of $\text{YPO}_4:\text{Dy}^{3+}\text{Eu}^{3+}\text{Tb}^{3+}$ single-phase white-light-emitting phosphors // *J. Alloys Compd.*, 2020, V. 817.

4. Zhao M. et al. Is BiPO_4 a better luminescent host? Case study on doping and annealing // *Inorg.Chem.* 2013, V.52, P.807-815.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№24-13-00445).
Автор выражает благодарность к.х.н. Прокуриной О.В.*

ВЛИЯНИЕ ПРОВОДИМОСТИ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК
МОДИФИЦИРОВАННОЙ КЕРАМИКИ NaNbO_3

Оспельников Н.М., Барабанова Е.В.

Тверской государственный университет, Тверь, Россия
orionikita@yandex.ru

В работе проведено исследование электропроводности σ в постоянных и переменных электрических полях керамики ниобата натрия, легированной Bi и Fe, следующих составов: $\text{NaFe}_{0.05}\text{Bi}_{0.05}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ ($\text{NN}_{0.9}\text{FB}$), $\text{NaFe}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Nb}_{0.8}\text{O}_3$ ($\text{NN}_{0.8}\text{FB}$) и $\text{NaFe}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_3$ ($\text{NN}_{0.7}\text{FB}$). Образцы были получены по традиционной керамической технологии в два этапа: синтез проводился при температуре 700 °С, а после повторного измельчения – спекание. Составы $\text{NN}_{0.9}\text{FB}$ и $\text{NN}_{0.8}\text{FB}$ спекались при 1100 °С, а $\text{NN}_{0.7}\text{FB}$ – при 1000 °С. Электроды были изготовлены при помощи вжигания серебряносодержащей пасты.

Исследование вольтамперных характеристик (ВАХ) проводилось на приборе Е7-20 при изменении поля смещения от 0 до 40 В. Исследование проводимости в переменном поле проводилось на приборе Вектор-175 в диапазоне частот 1 Гц-1 МГц и интервале температур 30-650 °С.

В результате исследования было установлено, что вольтамперные характеристики образца $\text{NN}_{0.7}\text{FB}$ имеют омический характер во всей области температур, а для образцов $\text{NN}_{0.9}\text{FB}$ и $\text{NN}_{0.8}\text{FB}$ появляется нелинейность ВАХ при напряжениях выше 15 В. Для линейных участков была рассчитана электропроводность. Отмечено, что для исследованных составов наблюдается рост проводимости с увеличением температуры и концентрации примеси.

Исследование в переменных полях показало, что проводимость при низких температурах у всех образцов примерно одного порядка – $10^{-8} - 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Но при температурах выше 300 °С σ начинает расти при увеличении концентрации примеси, достигая значений порядка $10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ для образца $\text{NN}_{0.7}\text{FB}$.

Кроме того, было установлено, что с ростом частоты измерительного поля электропроводность увеличивается для всех составов, а на низких частотах выходит на небольшое плато. Для описания полученных зависимостей согласно литературным данным [1] можно использовать следующую степенную функцию:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n,$$

где первое слагаемое – это проводимость на постоянном токе, а второе – проводимость в переменных полях, связанная с движением зарядов, участвующих в процессах поляризации. Определенное по этим зависимостям значение σ_{dc} по порядку величины совпадает со значением проводимости, определенным из линейных участков ВАХ.

Увеличение температуры ведет к росту как проводимости в постоянном, так и в переменном поле по экспоненциальному закону. Из зависимостей $\sigma_{dc}(T)$, построенных в координатах Аррениуса, определена энергия активации проводимости E_a . Для составов $\text{NN}_{0.9}\text{FB}$ и $\text{NN}_{0.8}\text{FB}$ она равна 0,6 эВ, а для $\text{NN}_{0.7}\text{FB}$ составляет 0,55 эВ.

Вместе с тем, для анализа отклика диэлектрика на воздействие переменным электрическим полем часто используется электрический модуль M , который рассчитывается по формуле [1]:

$$M = M' + iM'' = \frac{\omega \varepsilon_0 \sigma''}{\sigma'^2 + \sigma''^2} + i \frac{\omega \varepsilon_0 \sigma'}{\sigma'^2 + \sigma''^2},$$

где σ' и σ'' - действительная и мнимая части комплексной электропроводности, M' и M'' - действительная и мнимая части комплексного электрического модуля. При наличии проводимости в диэлектрике максимум на зависимости $M''(\omega)$ на низких частотах называют «пиком проводимости» и связывают с вкладом проводимости в диэлектрический отклик материала. Рассчитав время релаксации τ для данного процесса по зависимости $\tau(T)$ можно определить его энергию активации. Для составов $\text{NN}_{0.9}\text{FB}$ и $\text{NN}_{0.8}\text{FB}$ она равна 0,95 эВ, а для $\text{NN}_{0.7}\text{FB}$ составляет 0,43 эВ.

Такое поведение можно объяснить вкладом ионной или поляронной проводимости, которая приводит к разделению и накоплению зарядов на структурных неоднородностях или в приэлектродной области [2]. Таким образом, на низких частотах наблюдается поляризация Максвелла-Вагнера или электродная поляризация. Вероятно, для составов $\text{NN}_{0.9}\text{FB}$ и $\text{NN}_{0.8}\text{FB}$ первоочередным является именно возникновение проводимости, так как энергия активации

проводимости меньше, чем для релаксационного процесса. А для состава NN0.7FB, наоборот, объемные заряды участвующие в поляризации при повышении температуры получают возможность преодолеть потенциальные барьеры и начать участвовать в электропроводности.

1. Jonscher A.K. Dielectric relaxation in solids. London: Chelsea Dielectrics Press, 1983. 380 p.
2. Jonscher A.K. Low-frequency dispersion in volume and interfacial situations // Journal of materials science. 1991. V.26. p. 1618-1626.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ Ru НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PtRu/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Панкова Ю.А., Алексеенко А.А., Паперж К.О.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

pankowsay@yandex.ru

Ввиду низких рабочих температур (не более 100°C), высокой производительности, относительной дешевизны топлива и возможности работы в условиях пониженных температур прямые метанольные топливные элементы с протонообменной мембраной (ПМТЭ) являются перспективными источниками электроэнергии для различных устройств [1, 2]. В ПМТЭ в качестве топлив используются метанол в смеси с водой, который напрямую подается на анод, и кислород, который подается на катод [1]. На аноде протекает электроокисление спирта с образованием электронов, промежуточных карбонильных соединений и протонов и финального продукта CO₂ [1]. А на катоде реализуется реакция электровосстановления кислорода с образованием воды [1]. Анодная реакция протекает с очень большими перенапряжениями, поэтому для ускорения токообразующих реакций в качестве анода используются электрокатализаторы. Лучшими анодными катализаторами являются PtRu/C материалы, содержащие на поверхности электропроводящего носителя биметаллические наночастицы PtRu, на поверхности которых окисление метанола и молекул СО протекает по бифункциональному механизму при значительно меньших потенциалах, чем на чистой платине [3]. Долгое время ведутся споры об оптимальном атомном соотношении Pt и Ru для достижения максимальной [1-2]. Поэтому целью данной работы является получение единым способом PtRu/C электрокатализаторов (далее обозначены как PtRu_x, где x –соотношение содержания Ru в PtRu) с разным атомным соотношением платины и рутения, исследование структурно-морфологических параметров и сравнение их функциональных характеристик в реакциях электроокисления СО и метанола.

Ряд PtRu_x/C материалов получен жидкофазным методом синтеза, в качестве восстановителя использовался боргидрид натрия. Методами термогравиметрии, рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) проводилось исследование состава и структурных характеристик. Методами окисления хемосорбированного СО и дофазного осаждения меди на поверхности биметаллических наночастиц (Cu_{upd}) определили площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП). Активность полученных образцов в реакции электроокисления метанола (РОМ) и устойчивость к промежуточным продуктам его окисления были изучены методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии, соответственно.

Полученные образцы характеризуются близкой массовой долей металлов 23 ± 2%. По результатам РФЛА соотношение металлов в PtRu_x/C близко к теоретическому и составляет от PtRu_{0.3} до PtRu_{2.2}. Для PtRu_x/C материалов наблюдалась обратно пропорциональная зависимость среднего размера кристаллитов от содержания рутения, с увеличением содержания Ru в образцах средний размер кристаллитов, определенных по РФА, уменьшался от 2.1 до 1.1 нм. Также при этом увеличивались значения ЭХАП, определенные двумя методами. Наибольшую ЭХАП имеют образцы PtRu_{1.1} и PtRu_{2.2} 81 и 75 м²/г(PtRu), определенные методом хемосорбции СО, и 94 и 115 м²/г (PtRu), определенные методом Cu_{upd}, соответственно. Важным параметром, характеризующим активность в реакции окисления СО является толерантность по отношению к монооксиду углерода, которая определяется как потенциал начала окисления газа. Так наибольшей толерантностью к СО, определенной как наименьший потенциал начала его окисления, характеризуется материал PtRu_{1.1}.

Наибольшую активность в реакции электроокисления метанола также имеет образец PtRu_{1.1}. Известно, что на поверхности биметаллических PtRu наночастиц с соотношением металлов 1:1

окисление CO может протекать по бифункциональному механизму [2]. Поэтому образец PtRu_{1.1} проявляет наибольшую активность в РОМ, где промежуточным продуктом окисления является CO. По результатам хроноамперометрии были рассчитаны значения начального ($I_{нач}$) и конечного ($I_{кон}$) токов, удельных на массу металлов. Образец PtRu_{1.1} характеризуется наибольшими как начальными, так и конечными значениями токов, что указывает на его высокую устойчивость к промежуточным продуктам окисления метанола (рис. 1). В первом приближении кажется, что резкое снижение $I_{нач}$ примерно на 30% является драматичным, однако в первые 300 с резкое уменьшение токов связано с адсорбцией продуктов окисления метанола [1]. Можно предположить, что чем активнее материал окисляет метанол, тем больше промежуточных продуктов его окисления образуется в начальный момент тестирования. При этом после 300 с для всех материалов характерно монотонное медленное снижение каталитической активности за счет отравления поверхности наночастиц, образующимися промежуточными продуктами окисления метанола (в том числе CO).

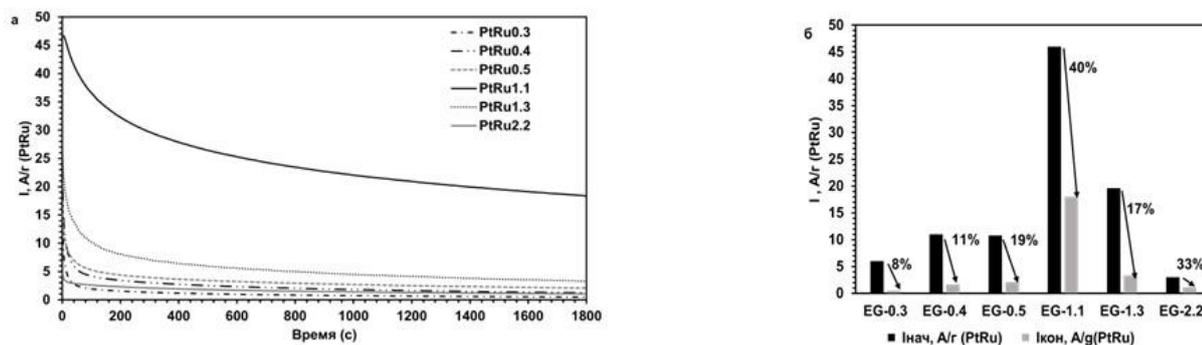


Рис. 1. а) Хроноамперограммы при потенциале 0.5 В в течение 1800 с для образцов PtRu/C в растворе 0.5 М CH₃OH + 0.1 М HClO₄, насыщенном Ag при атмосферном давлении. б) Гистограмма изменения значений тока в первые 10 с и после 1800 с

Полученные результаты показывают, что наиболее перспективным электрокатализатором для применения в прямых метанольных топливных элементах является синтезированный PtRu_{1.1}, атомное соотношение металлов в котором близко к 1:1. В дальнейшем на основании полученных данных будет проведена оптимизация способа синтеза биметаллических катализаторов для достижения максимальной активности в реакциях окисления CO и метанола PtRu/C материалом.

1. Menshikov V.S., Paperzh K.O., Bayan Y.A., Beskopylny Y.R., Nikulin A.Y., Pankov I.V., Belenov S.V. The Development of High-Performance Platinum-Ruthenium Catalysts for the Methanol Oxidation Reaction: Gram-Scale Synthesis, Composition, Morphology, and Functional Characteristics // Catalysts. 2022. V. 12. No 10. P. 1257–1271.

2. Xiao M.L., Ligang Feng, Zhu J.B., Liu C., Xing W. Rapid synthesis of PtRu nano-sponge with different surface compositions and performance evaluation for methanol electrooxidation // Nanoscale. 2015. V. 7. No 21. P. 9467–9471.

3. Chen D.-J., Tong Y.J. Irrelevance of Carbon Monoxide Poisoning in the Methanol Oxidation Reaction on a PtRu Electrocatalyst // Angewandte Chemie International Edition. 2015. V.54. No 32. P. 9394-9398.

4. Трипачев О.В., Модестов А.Д., Корчагин О.В., Богдановская В.А., Василенко В.А., Радина М.В. Повышение толерантности к СО анода водородо-воздушного топливного элемента: катализатор PtRuCo/C и синергетический эффект PtRu/C и добавок кислорода// Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 11. С. 1649-1656.

Исследование выполнено в рамках реализации внутренних грантов СНО ЮФУ и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности №FENW-2023-0016.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ Sr_{0.9}Eu_{0.1}Ga₂O₄ и Sr_{0.9}Eu_{0.1}Al₂O₄, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ СИНТЕЗА

Панфилова К.А., Федорова А.В.
СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия
panfilova24022005@yandex.ru

Неорганические люминесцентные материалы в последние годы привлекают все большее внимание исследователей. Одним из наиболее перспективных объектов являются оксидные системы на основе моноалюмината стронция (SrAl₂O₄). Известно, что физико-химические свойства оксидных материалов существенно зависят от природы атомов, входящих в их кристаллическую структуру.

В качестве добавок для создания люминофоров используют атомы некоторых переходных элементов, редкоземельные элементы. Повышенный интерес исследователей к европию как к допирующему элементу обусловлен его возможностью стабилизироваться в степенях окисления +2 и +3, обуславливающими внешне- и внутриконтинуальные электронные переходы, приводящие к возникновению люминесценции. Кроме природы европия немаловажную роль играют особенности кристаллической решетки образца.

В работе исследуются особенности фазообразования в сложных оксидах на основе SrAl_2O_4 и SrGa_2O_4 , содержащих 10 мол. % атомов европия. С этой целью методом золь-гель синтеза (цитратный вариант) были получены сложные оксиды составов $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$. Исследовано влияние времени и температуры прокаливания шихты на фазовый состав образцов. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФЛА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с построением карт элементов на поверхности образцов, спектроскопии диффузного отражения (ДО).

По результатам РФА установлен факт фазового равновесия в исследованных образцах в выбранных условиях эксперимента. Показано, что все твердофазные процессы в образцах $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ завершаются при температуре 1450°C , однако стабилизация постоянного фазового состава в образце $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ происходит с большей скоростью по сравнению с $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$. Методами РФЛА и СЭМ установлено, что состав образцов в выбранных условиях синтеза практически не изменяется от заложенного в стехиометрических расчетах. Фотографии поверхности для $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$ и $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

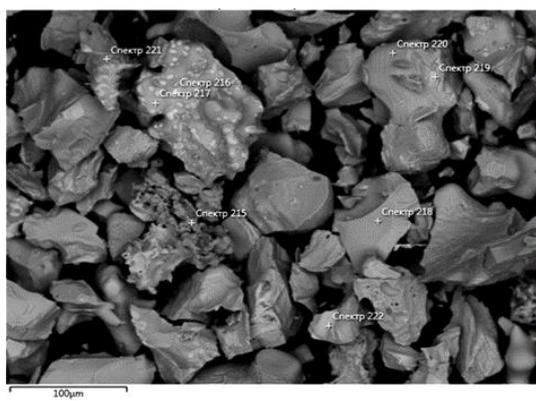


Рис.1. Микрофотография поверхности образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$

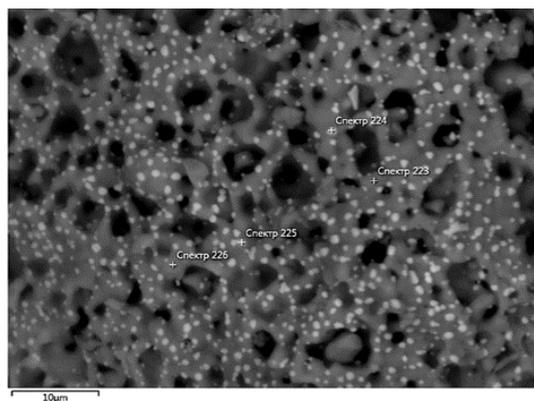


Рис.2. Микрофотография поверхности образца $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$

Из результатов спектроскопии ДО получены значения ширины запрещенной зоны, которые составляют 3,79 эВ и 3,86 эВ для $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$ (рисунок 3) и $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$ (рисунок 4) соответственно.

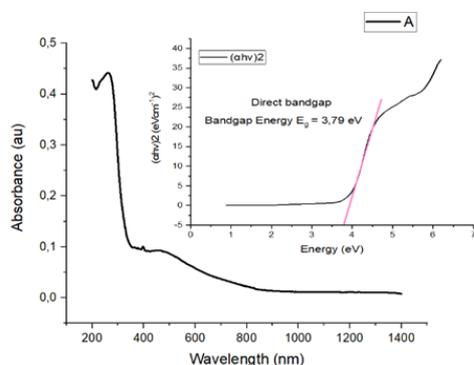


Рис.3. Ширина запрещённой зоны для $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Ga}_2\text{O}_4$

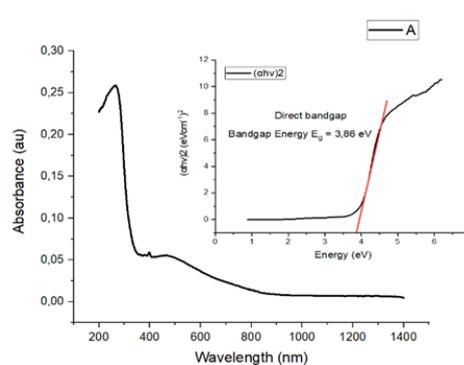


Рис.4. Ширина запрещённой зоны для $\text{Sr}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Al}_2\text{O}_4$

Исследования выполнены в ресурсном центре научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель». Автор благодарит ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель» научного парка СПбГУ за предоставленную возможность использования приборной базы и консультаций специалистов.

РАЗРАБОТКА АДСОРБЕНТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ФРИТЮРНОГО МАСЛА

Парих К.А.^{1,2}, Аликина Ю.А.²

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

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, Санкт-Петербург, Россия
ksusha.parikh@gmail.com

Множество отечественных предприятий быстрого питания предлагают потребителям блюда, приготовленные во фритюре. При данном процессе происходит гидролиз, полимеризация, окисление и деградация триглицеридов, что значительно снижает физико-химические и потребительские показатели масла вследствие образования различных токсичных продуктов термического окисления, которые способны вызывать серьезные заболевания. Задача утилизации отработанного масла требует решения, поскольку в соответствии с Федеральным классификационным каталогом отходов оно относится к IV классу опасности. Наиболее распространенным и экономически выгодным методом регенерации масел является адсорбция с последующей фильтрацией. В качестве адсорбентов используют отбеливающие глины, силикат магния, бокситы, цеолиты, силикагель, алюмосиликатные соединения. Одним из самых популярных и дешевых адсорбентов, используемых для этой цели, является силикат магния, производство и способ приготовления которого отсутствует в РФ. На данный момент отрасли общественного питания столкнулись с проблемой очистки отработанного масла в силу отсутствия российского аналога.

В ходе работы был синтезирован ряд образцов аморфного силиката магния, для этого варьировали следующие параметры: концентрация исходных реагентов, температура и наличие корректирующей добавки. Полученные материалы сравнивали с коммерческими аналогами MAGNESOL® (Китай) и диатомитом (Воронежское месторождение). Сорбция масла проводилась в статическом режиме в течение 10 минут, что соответствует времени циркуляции масла в фильтре. Эффективность адсорбента оценивалась путем измерения содержания свободных жирных кислот (СЖК) отработанного масла после сорбции титриметрическим методом по ГОСТ 31933-2012.

На рисунке 1 представлены адсорбционные емкости различных материалов, где с 1–6 образцы получены при варьировании концентраций исходных веществ, 7–8 – при различной температуре синтеза, 9–10 – при различной концентрации NaOH, 11 – MAGNESOL, 12 – диатомит. Из результатов видно, что у синтезированного силиката магния №9 эффективность сорбции выше, чем у китайского аналога и Воронежской глины.

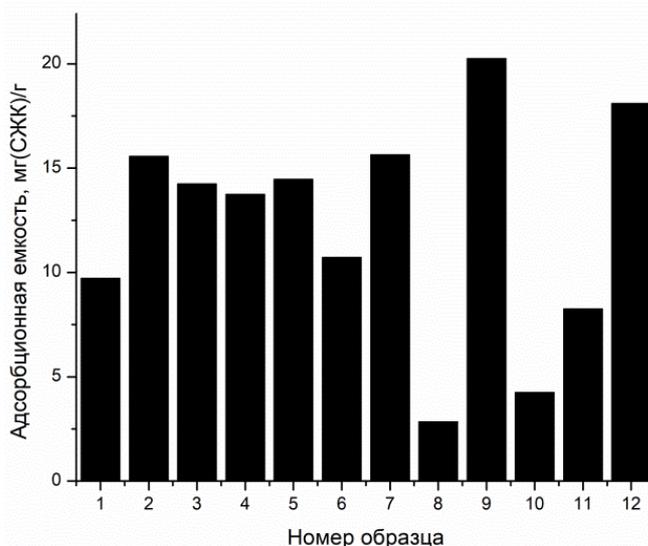


Рис.1. Адсорбционная емкость силиката магния и его коммерческих аналогов

Импортозамещение сорбента на основе аморфного силиката магния позволит увеличить срок службы масел и снизить утилизацию отходов в сфере питания в РФ, что будет способствовать снижению затрат, развитию отечественной промышленности и сокращения зависимости от импорта.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПОЛИЛАКТИДА С ДОБАВКОЙ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ**

Подзорова М.В.

Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

mariapdz@mail.ru

На сегодняшний день одной из важных задач является уменьшение вреда пластика на окружающую среду [1]. Производство полимеров возрастает с каждым годом. В основном производятся такие полимеры, такие как полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилен (ПП) занимают лидирующие позиции по производству. Несмотря на обширное производство полимеров, в общей массе твердых бытовых отходов (ТБО) они занимают около 10%, но именно эта составляющая ТБО в меньшей степени подвергается рециклингу. Вторичное использование пластика как раз является одной из стратегий уменьшения его вреда для планеты.

Использование полиэтилена для смешивания с полилактидом (ПЛА) в основном обусловлено его низкой стоимостью и высокой коммерческой ценностью. Среди типов полиэтилена в основном используются полиэтилен низкой плотности и линейный полиэтилен низкой плотности из-за их более высокой прочности и лучших ударных характеристик [2]. ПЛА является одним из биоразлагаемых перспективных полимеров.

В данной работе исследовано влияние вторичного полиэтилена на структуру и свойства композиционных материалов. Изучение характеристик вторичного полиэтилена показало изменение теплофизических характеристик: увеличивается температура плавления и степень кристалличности, что сказывается на свойствах смеси полиэтилен низкой плотности-полилактид. В процессе эксплуатации, при получении вторичного полимерного сырья происходит накопление карбонильных групп, по которым можно характеризовать глубину окислительной деструкции полимера. Вторичный полиэтилен на ИК-спектре имеет пик 1715 см^{-1} , что свидетельствует о начале процесса окислительной деструкции. Добавка вторичного полиэтилена ускоряет процесс окисления. Механические характеристики снижаются при увеличении содержания вторичного полиэтилена в смеси. Методом ДСК определено значительное снижение степени кристалличности полилактида и его температуры плавления после фотодеструкции. При этом наличие вторичного полиэтилена способствует разрушению полиэтиленовой фазы.

1. Дремина Е.С. и др. Вторичная переработка полимеров // Наука через призму времени. 2018. № 21 (12). С. 24-25.

2. Thurber C. M., Xu Y., Myers J. C. Accelerating reactive compatibilization of PE/PLA blends by an interfacially localized catalyst // ACS Macro Letters. 2015. V. 4(1). P. 30–33.

**ОБНАРУЖЕНИЕ АДЕНОВИРУСА НА ДЕНДРИТНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ AG С
ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОСКОПИИ ГКР И АЛГОРИТМОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ**

Пригода К.В.¹, Ермина А.А.¹, Большаков В.О.¹, Марков Д.П.¹, Табаров А.Т.^{2,3}, Газизулин А.Ф.²,
Даниленко Д.М.⁴, Жарова Ю.А.¹

¹*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

²*Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия*

³*Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия*

⁴*НИИ Гринпа им. Смородинойцев, Санкт-Петербург, Россия*

kristina_prigoda@mail.ru

В настоящее время область биосенсорики стремительно развивается, предоставляя новые возможности для диагностики и мониторинга различных биологических процессов. Одним из перспективных подходов в этом направлении является использование методики поверхностно-усиленного или гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света, позволяющей обнаруживать и исследовать сверхмалое количество, вплоть до отдельных молекул, органических и неорганических веществ на различных подложках [1]. Метод спектроскопии ГКР заключается в получении усиления сигнала комбинационного рассеяния света (КРС), которое достигается на специально созданных

ГКР-активных подложках внешней электромагнитной волной, во-первых, за счет возбуждения локализованного плазмонного резонанса и, как следствие, возникновения плазмонных эффектов. Во-вторых, из-за резкого усиления электромагнитного поля в сильно локализованных областях - «горячих точках», которые формируются в нанозазорах и на остриях, как правило, металлических наноструктур [2].

Биосенсоры на основе ГКР-активных структур могут найти применение в различных областях: от пищевой промышленности и экологии до криминалистики. Однако одним из важнейших практических применений таких сенсоров является медицинская диагностика [3], а именно детектирование и изучение клеток, белков, тканей, ДНК и различных вирусов [4]. Целью данного исследования являлась демонстрация возможности сочетания метода спектроскопии ГКР и технологии машинного обучения для обнаружения и дифференциации аденовируса в буферной среде STE (100 мМ NaCl, 10 мМ Tris-Cl, pH 8.0, 1 мМ EDTA) на дендритных серебряных ГКР-структурах.

Три ГКР-активные подложки на основе дендритов Ag высотой ~ 300, 400 и 600 нм были синтезированы с помощью простого, воспроизводимого и недорогого метода химического восстановления AgNO₃ на поверхности монокристаллических кремниевых пластин (c-Si) и сравнены с коммерческой подложкой (SERSitive, Польша). С помощью малоуглового рентгеновского рассеяния были определены размеры (82 ± 2 нм) и формы (икосаэдр) вирусных частиц аденовируса. Затем суспензии из вирусных частиц в буфере STE наносились на изготовленные нами и на коммерческую ГКР-подложки. Усиление сигнала КРС достигалось за счет возбуждения локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) и наличия «горячих точек» между плотно расположенными дендритными наноструктурами Ag. Оптическое исследование дендритов Ag выявило проявление ЛППР на длине волны ~690 нм, положение которого близко к длине волны возбуждающего He-Ne лазера (633 нм), используемого в данной работе, за счет чего возможно происходит ещё большее усиление сигнала КРС. Однако метод спектроскопии ГКР позволяет только наблюдать усиление сигнала от органических веществ на подложках, но не позволяет проводить их прямую классификацию, в связи с чем исследователи в данной области предлагают применять машинное обучение [5]. Алгоритмы машинного обучения (метод случайного леса) использовались для классификации спектров аденовируса в буферном растворе и спектров чистого буферного раствора, полученных на разных подложках. Нами было выявлено, что дендритные ГКР-подложки демонстрируют большой потенциал для обнаружения и диагностики аденовирусов, сопоставимый с коммерческой подложкой SERSitive. Классификация спектров чистого буферного раствора и буферного раствора с аденовирусом показала точность от 72 до 92 %.

1. Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS) // Phys. Rev. Lett. 1997. Т. 78. №. 9. С.1667-1670.

2. Long L., Ju W., Yang H.-Y., Li Z. Dimensional design for surface-enhanced Raman spectroscopy // ACS Mater. Au. 2022. Т. 2. №. 5. С.552-575.

3. Liu X., Guo J., Li Y., Wang B., Yang S., Chen W., Wu X., Guo J., Ma X. SERS substrate fabrication for biochemical sensing: Towards point-of-care diagnostics // J. Mater. Chem. B. 2021. Т. 9. №. 40. С.8378-8388.

4. Prigoda K., Ermina A., Bolshakov V., Tabarov A., Levitskii V., Andreeva O., Gazizulin A., Pavlov S., Danilenko D., Vitkin V., Zharova Yu. Dendritic Ag@c-Si structure for influenza A virus detection by SERS and machine learning // Opt. Mater. 2024. Т. 149. 114977.

5. Tabarov A., Vitkin V., Andreeva O. et al. Detection of A and B Influenza viruses by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy and machine learning // Biosensors. 2022. Т. 12. №. 12. 1065.

*Авторы из ФТИ им. А.Ф. Иоффе выражают благодарность Министерству науки и высшего образования
Российской Федерации за поддержку (проект FFUG-2024-0017).*

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$

Прочухан Д.К., Федорова А.В.

Институт химии СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

dashaprochukhan@mail.ru

Магниторезистивные манганиты лантана являются объектом повышенного внимания исследователей на протяжении многих десятилетий. Это связано с набором физико-химических

свойств, проявляемыми этими оксидными системами. Наиболее интересными и перспективными являются сложные оксиды со структурой перовскита, для которых характерны различного рода замещения. Введение в кристаллическую решетку атомов различной природы позволяет варьировать практически важные характеристики допированных манганитов.

С целью выявления влияния природы допирующих элементов на магнитные свойства магниторезистивных манганитов состава $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ в работе исследуются твердые растворы изоморфного замещения состава $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$.

В работе получены образцы составов $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ (где $x = 0,10; 0,15; 0,20; 0,50$). Получение исследуемых образцов осуществлялось по двум методикам – методом глицин-нитратного горения и золь-гель методом синтеза с использованием винной кислоты [1, 2].

Методом рентгенофазового анализа исследованы процессы фазообразования при прокаливании шихты образцов при различных температурах [3]. Установлены оптимальные условия термической обработки – температура 1450°C , время прокаливания 10 часов.

Качественный и количественный состав образцов установлен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Морфология поверхности образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии.

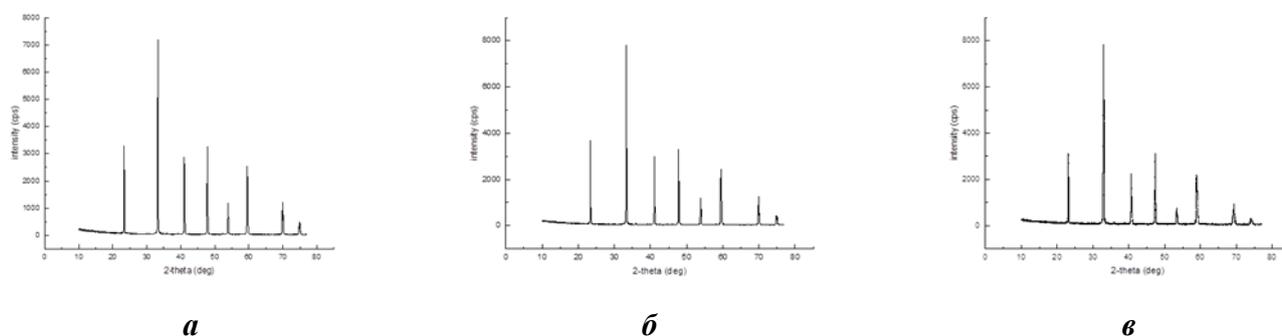


Рис. 1. Дифрактограммы твердых растворов $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$, полученных при температуре 1450°C методом золь-гель при: а – $x = 0,10$; б – $x = 0,15$; в – $x = 0,50$

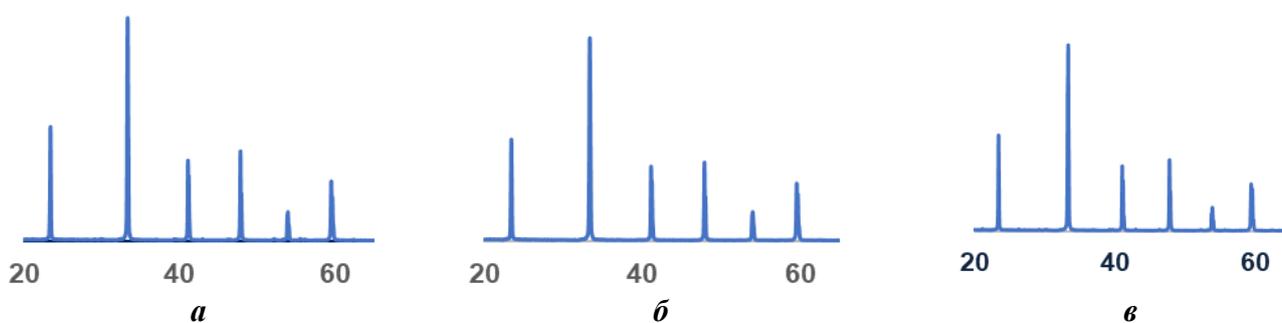


Рис. 2. Дифрактограммы твердых растворов $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$, полученных при температуре 1450°C методом глицин-нитратного горения при: а – $x = 0,10$; б – $x = 0,15$; в – $x = 0,20$

1. Прочухан Д.К. и др. Глицин-нитратный синтез и структура твердых растворов $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ // "Химия твёрдого тела и функциональные материалы - 2022" и XIV Симпозиум "Термодинамика и материаловедение" : Материалы XII Всероссийской конференции, Екатеринбург, 10–13 октября 2022 года. – Екатеринбург: ООО "ДжиЛайм", 2022. – С. 288-290. – EDN GSFMBH.

2. Прочухан Д.К. и др. Структура твердых растворов перовскитов состава $(La_{0.9}Gd_{0.1})_{0.67x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$, полученных глицин-нитратным способом // Трубы-2023: Промышленность в условиях глобальных вызовов : Труды XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции, Челябинск, 13–15 сентября 2023 года. – Челябинск: Русский научно-исследовательский институт трубной промышленности, 2023. – С. 42-44. – EDN OIADSR.

3. Федорова А.В. Фазообразование и структурные особенности твердых растворов $La_{1-0.397x}Gd_{0.067x}Sr_{0.33x}Mn_xAl_{1-x}O_3$ // XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024», Санкт-Петербург, 2024 г. – стр. 152.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Геомодель» за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА
ОСНОВЕ ОРТОАЛЮМИНАТА ГАДОЛИНИЯ-ИТТРИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ
ЕВРОПИЯ (III)

Разумова Я.Е.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
razumova.yaroslava@gmail.com

Алюминаты редкоземельных элементов со структурой перовскита имеют общую формулу ABO_3 . Где А – ион редкоземельного элемента (РЗЭ), В – ион алюминия. Данные соединения, благодаря хорошей светоотдаче и высокой стабильности, могут быть использованы в качестве перспективных источников освещения. Главной особенностью соединений со структурой перовскита является их способность к изоморфным замещениям, что делает возможным регулировку и оптимизацию свойств материала.

Данная работа посвящена исследованию процессов фазообразования и формирования структуры люминофоров на основе ортоалюмината гадолия-иттрия $(Y,Gd)AlO_3 \cdot 0,05Eu^{3+}$, полученных нитрат-цитратным золь-гель методом. В качестве исходных реагентов использовали моногидрат лимонной кислоты, кристаллогидраты нитратов алюминия и РЗЭ. Соотношения реагентов брали в соответствии со стехиометрическим составом продукта. Отжиг прекурсоров проводили при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

Идеальная структура перовскита имеет кубическую структуру, однако, из-за наличия искажений, связанных с наклонами и разворотами октаэдров, происходит понижение симметрии. Структуры, рассматриваемые в данной работе, имеют искаженную структуру перовскита (пр. гр. $Pbnm$). Для оценки степени искажения и устойчивости данных структур используют геометрический фактор толерантности (t), выведенный Гольдшмидтом, который можно рассчитать, используя ионные радиусы. Структуру перовскита можно ожидать в пределах t от близкого к 1 (для идеальных структур) и до $t = 0,8$ [1]. Рассчитанные значения показали, что с увеличением концентрации иттрия происходит уменьшение фактора толерантности, что связано с уменьшением радиуса иттрия.

Для исследования процессов фазообразования использовали рентгенофазовый анализ с уточнением структуры по полнопрофильному методу Ритвельда. Установлено, что при введении ионов иттрия твердый раствор со структурой ортоалюмината гадолия образуется при соотношениях $Gd:Y:Eu = 0,85:0,1:0,05$ и $Gd:Y:Eu = 0,725:0,225:0,05$. На основании результатов уточнения кристаллических структур методом Ритвельда получили кристаллографические данные, построили модели кристаллических структур, рассчитали параметры полиэдров $[(Gd,Y)O_8]$ и $[AlO_6]$. Показано, что увеличение концентрации ионов иттрия приводит к увеличению объема полиэдра.

Исследовали спектральные характеристики полученных люминофоров. Спектр возбуждения представляет собой широкую полосу в области от 220 нм до 280 нм с максимумом 260 нм. Спектры люминесценции содержат полосы, соответствующие переходам электронов внутри 4f оболочки иона европия (III). Самым интенсивным является переход $^5D_0 - ^7F_2$ (616 и 627 нм). Также в спектре люминесценции наблюдаются следующие переходы, принадлежащие трехвалентному европию: $^5D_0 - ^7F_1$ (555 и 566 нм), $^5D_0 - ^7F_3$ (655 нм), $^5D_0 - ^7F_4$ (696 и 706 нм) и $^5D_2 - ^7F_6$ (591 нм) [2].

Помимо линий эмиссии характерных для Eu^{3+} в спектре люминесценции присутствуют полосы в синей и зеленой части спектра, которые возникают при возбуждении неактивированной матрицы излучением с длиной волны 260 нм. Таким образом, в результате наложения излучения матрицы на излучение трехвалентного европия получились люминофоры близкие к белому свечению при длине волны возбуждения 260 нм.

1. Johnsson M., Lemmens P. Crystallography and Chemistry of Perovskites // Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, (2007).

2. Колесников И.Е. Исследование люминесцентных свойств оксидных нанокристаллических порошков, легированных ионами европия: дис. канд. физ.-мат. наук / И.Е. Колесников. – Санкт-Петербург, 2015. 134 с.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ФОРМИРОВАНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ**

Ридель Н.С.¹, Восмериков С.В.¹, Девяткина Е.Т.¹, Ковалева С.А.², Григорьева Т.Ф.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь
shevchenko.2506@mail.ru

В настоящее время наблюдается активный рост в развитии ядерной энергетики, атомной промышленности и аэрокосмической техники. Для реализации проектов в этих областях требуются материалы, обладающие высокой жаропрочностью, коррозионной стойкостью, стойкостью к радиационному набуханию, к температурной и радиационной ползучести. Повысить стойкость материала к радиационному набуханию и ползучести возможно за счет диспергирования его зеренной структуры до нанокристаллического уровня и введением гетерофазных компонентов, поглощающих дефекты, генерируемые облучением [1].

Жаропрочные сплавы и композиты на основе никеля широко применяются для эксплуатации в высокотемпературных средах, но подвержены высокотемпературному радиационному охрупчиванию. Получение нанокристаллической дисперсно-упрочненной структуры дает возможность сформировать материал с требуемыми физическими и механическими свойствами. Хорошая механическая прочность и коррозионная стойкость при высоких температурах обеспечивают возможность использования никеля в качестве матричного металла, а упрочняющей добавкой могут служить частицы карбидов, боридов и оксидов. Выделяясь по границам или внутри зерен, они препятствуют рекристаллизации зерна, увеличивая температурную работоспособность сплавов. В процессе деформации, обусловленной ползучестью, они выделяются на дислокациях, что затормаживает их подвижность. Введение карбида гафния позволит увеличить микротвердость и стойкость к окислению на воздухе, он также обладает устойчивостью к нагреву и упрочняющими свойствами в долгосрочной перспективе. Карбид гафния имеет большую атомную массу и большое сечение захвата нейтронов, что позволяет использовать его в качестве поглощающего компонента нейтронов.

Перспективным решением задачи получения нанокристаллических композиционных материалов с заданными свойствами является механохимический метод. Начальная стадия механохимического синтеза представляет собой процесс формирования механокомпозита, особенностью которого является большая внутренняя межфазная поверхность, что служит идеальными условиями для последующих твердофазных гетерогенных реакций. Известно, что при синтезе ряда карбидов, боридов и оксидов выделяется большое количество тепла и наблюдается быстрый рост температуры, что характерно для механостимулированных реакций (МСР). Механостимулированная реакция может быть осуществлена при условии, что адиабатическая температура больше температуры карбидо-, боридо- и оксидообразующего металла [2]. В смесях с высокорреакционными компонентами *in situ* могут быть реализованы реакции формирования металлокерамических композитов с равномерным распределением упрочняющих частиц, чего невозможно достичь смешением металлической матрицы с готовой упрочняющей добавкой.

Рассмотрены особенности формирования структуры механосинтезированных композитов Ni/HfC. На примере системы Ni/HfC показано, что в режиме механостимулированной реакции возможно осуществить синтез HfC в металлической матрице Ni с формированием металломатричного механокомпозита, который служит прекурсором для последующей консолидации методом быстрого спекания, позволяющего сохранить мелкозеренную структуру. Консолидированный металломатричный композиционный материал обладает устойчивостью к высокотемпературному облучению и радиационной ползучести и набуханию, сочетает в себе пластичную и ударную вязкость никеля с высокой прочностью и твердостью карбида гафния.

Механохимически в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице активировалась система, состоящая из смеси Ni, Hf и C. Механохимически карбид гафния был синтезирован из смеси Hf+C стехиометрического состава в течение 8 мин механической обработки [3]. При механохимическом синтезе тройной смеси элементарных порошков с 70 вес.% Ni образование карбида гафния рентгенографически определяется уже после 40 с. Размеры кристаллитов исходного никеля при активации до 4 мин уменьшаются и практически не изменяются при дальнейшей

обработке с увеличением времени активации. По рентгеновским данным в смеси с 70 вес.% Ni при 8 мин активации происходит полное взаимодействие с образованием карбида гафния. Продукт синтеза представляет собой композит из фаз никеля и карбида гафния.

Материалы радиационной защиты могут быть *in situ* сформированы в ходе механохимического синтеза карбидов, боридов, оксидов гафния, циркония, титана и тантала в металлических матрицах Ni, Ti, W, Mo и др.

1. Углов В.В. Радиационное материаловедение. Минск: БГУ, 2019. – 99 с.
2. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск, 2008. – 248 с.
3. Lyakhov N. et al. Rapid mechanochemical synthesis of titanium and hafnium carbides // Journal of Materials Science. 2018. V 53, P. 13584-13591 doi: 10.1007/s10853-018-2450-x

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

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТУГОПЛАВКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КАРБИДА НИОБИЯ

Рогова А.Н., Кочанов Г.П., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

ralenka12@gmail.com

Керамика на основе карбида ниобия широко используется для производства твердосплавных материалов, режущих инструментов, предназначенных для обработки чугунов, сталей и цветных металлов [1]. Такие материалы характеризуются тугоплавкостью, высокой прочностью, химической стойкостью в агрессивных средах, высокими значениями электропроводности, твердостью, износостойкостью [2, 3].

Традиционная технология производства карбидной керамики основана на методах порошковой металлургии, которые включают карботермические реакции переходных металлов или их оксидов с углеродом в восстановительной атмосфере. Сложность получения высокочистых порошков и энергоемкость процесса их компактирования определяют высокую стоимость конечных изделий [4].

Альтернативным методом производства керамики является подход окислительного конструирования, основанный на окислении исходных металлических преформ с образованием керамических монолитов без изменения первоначальной геометрии. Использование данного подхода позволяет заметно упростить технологию производства тугоплавких керамических материалов и обеспечить одностадийный процесс получения высокочистых изделий сложной геометрии с минимальными энергозатратами [5].

Синтез карбида ниобия проводили резистивным нагревом ниобиевой ленты длиной 60 мм и сечением 3.0×0.3 мм в атмосфере смеси углеводорода и инертного газа в интервале температур до 2100 °С. Количество углеводорода рассчитывали по уравнению реакции в зависимости от массы образца; температуру процесса контролировали с помощью оптического пирометра. Процесс карбидизации проводили в политермическом режиме.

Исследование морфологии поверхности поперечных сколов и локальный элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300 (Oxford). Результаты показали, что поверхность и объем синтезированной керамики состоят из высшего карбида ниобия (рис. 1).

Анализ РЭМ-изображений поперечного скола образца в объеме материала выявили наличие двух карбидных слоев различного состава и морфологии (рис. 2). Внешний слой имеет поликристаллическую структуру с наибольшим содержанием углерода с размером зерен 6–10 мкм. Толщина слоя ограничена 20 мкм. Кристаллиты внутреннего слоя призматической формы достигают размеров 50–80 мкм, при этом их размер наибольший вблизи центра образца.

Изучение механических характеристик керамики проводили методом измерительного наноиндентирования поверхности скола. Максимальная величина нагрузки на индентор (алмазная пирамида Берковича) составляла 10.0 мН. По результатам исследования составлены диаграммы нагрузка (P) – глубина отпечатка (h), отражающие общий характер процесса деформации при наноиндентировании образца NbC на расстоянии от свободной поверхности 10 и 200 мкм (рис. 3).

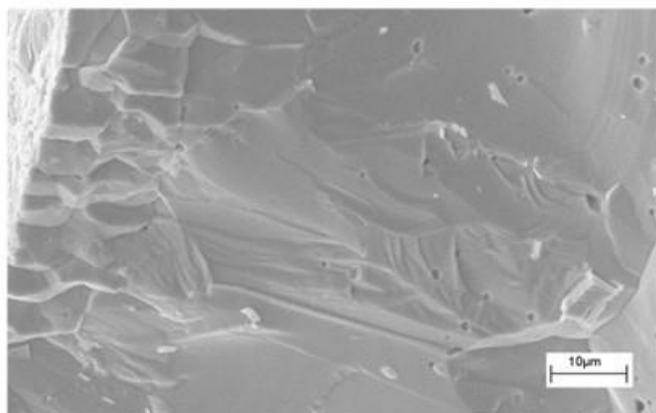
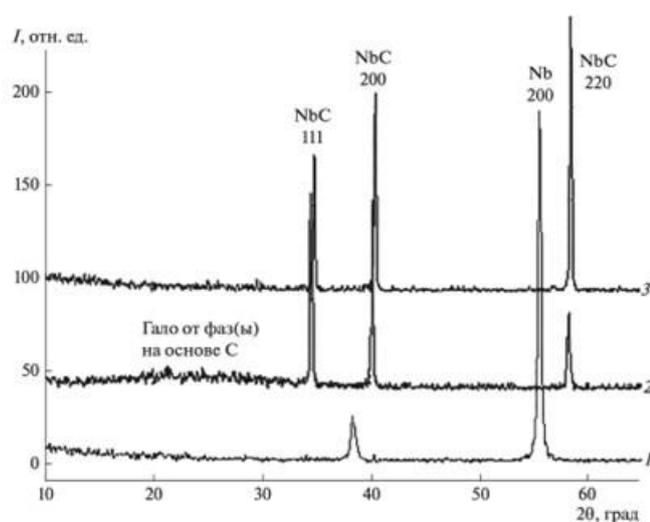


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемых образцов:
1 – исходный ниобий, 2 – порошковая проба карбида
ниобия, 3 – поверхность карбида ниобия

Рис. 2. РЭМ-изображение морфологии поверхности
поперечного скола карбида ниобия

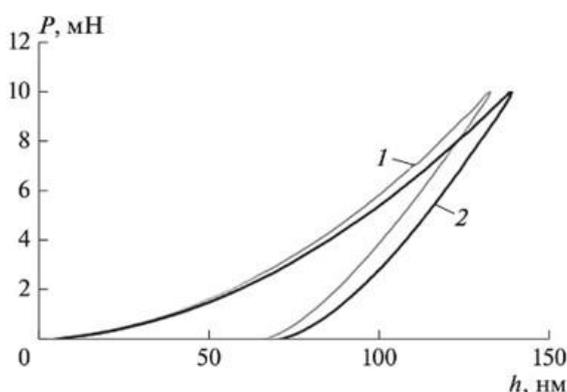


Рис. 3. Диаграммы P–h, построенные при индентировании поперечного скола образца NbC на расстоянии от поверхности 10 (1) и 200 мкм (2)

1. Cuppari M. G. D. V., Santos S. F. Physical Properties of the NbC Carbide // Metals. 2016. Vol. 250. No. 6.
2. Hampshire S. Fundamental Aspects of Hard Ceramics // Comprehensive Hard Materials. 2014. Vol. 2. P. 3–28.
3. Peng F. et al. Mechanisms and mechanical properties of high-temperature high-pressure sintered carbide ceramics // International journal of refractory metals and hard materials. 2024. Vol. 118. P. 106483.
4. Volodko S. et al. Synthesis of nano- and ultra-fine refractory carbide powders by low-temperature calcium-carbothermic process and their grain growth during sintering // Ceramics international. 2024. Vol. 50. I. 12. P. 22141-22148.
5. 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 поддержке Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по государственному заданию (№ 075-00320-24-00).

НОВАЯ ОТЕЧЕСТВЕННАЯ ФЕРРИТНАЯ НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ X24 ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТОТЭ И ТОЭЛЭ

Родионова С.Д., Деменова Н.В., Орлов В.И., Когтенкова О.А., Матвеев Д.В., Бредихин С.И.
Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черногловка, Россия
rodionova@issp.ac.ru

Токовые коллекторы являются важной составляющей батареей твердооксидных топливных и электролизных элементов (ТОТЭ/ТОЭЛЭ), так как обеспечивают токосъем, разделение газовых пространств и распределение рабочих газов к электродам. Для изготовления токовых коллекторов используют ферритные нержавеющие стали с содержанием хрома 22–24 масс.%, КТР $\sim 11-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20-900°C). Разработаны специальные ферритные нержавеющие хромистые стали для батареей ТОТЭ/ТОЭЛЭ, такие как Crofer 22 APU(H) (Германия), AISI 441 (США, Китай), ZMG 232 (Япония),

очищенные от Al, Si. В процессе эксплуатации этих сталей в воздушной атмосфере катодной камеры при 550-900°C на поверхности образуются пленки на основе оксида хрома (III).

По техническому заданию ИФТТ РАН в АО «НПО «ЦНИИТМАШ» методом тигельной плавки впервые были изготовлены прокаты новой отечественной стали X24, близкой по составу к немецкой стали Crofer 22 APU. Данная работа посвящена сравнению механических свойств и изучению особенностей окисления специальной стали Crofer 22 APU и новой отечественной X24.

Механические испытания проводили методом микроиндентирования и методом растяжения при комнатной температуре и рабочей температуре ТОТЭ/ТОЭЛЭ 850 °С. Среднее значение микротвердости для Crofer 22 APU составляет 162 НV, а для отечественной стали X24 несколько выше – 179 НV. На диаграммах растяжения при комнатной температуре для стали X24 наблюдается зуб текучести, верхний предел текучести – 294 МПа, нижний – 291 МПа. Предел прочности для X24 составляет 461 МПа, модуль Юнга – 221 ГПа. Для образцов стали Crofer 22 APU не наблюдается ни зуба текучести, ни площадки текучести, условный предел текучести ($\sigma_{0.2}$) составляет 324 МПа, а предел прочности – 419 МПа, модуль Юнга – 199 ГПа. Также были построены сравнительные диаграммы растяжения при рабочей температуре ТОТЭ 850 °С. Предел прочности для образца стали X24 составляет 21 МПа, а для образца стали Crofer 22 APU – 23 МПа. Механические показатели у стали Crofer 22 APU и X24 отличаются незначительно, однако сталь X24 более пластичная, поэтому будет лучше поддаваться металлообработке при изготовлении токовых коллекторов.

Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры и рентгенофазный анализ состава оксидных пленок на поверхности стали X24 после окисления на воздухе в течение 50 и 100 часов при температуре 850 °С показали, что образуются пленки такого же состава, что и на Crofer 22 APU – двухслойная окалина состава Cr_2O_3 , $(Cr, Mn)_3O_4$.

Образование оксидной пленки неизбежно приводит к увеличению удельного поверхностного сопротивления перехода электрод/токовый коллектор. Известно, что испарение летучих соединений хрома с поверхности стали приводит к отравлению материала воздушного электрода и деградации его рабочих характеристик [1]. По этой причине токовые коллекторы защищают проводящими покрытиями [2].

На рисунке 1 представлены зависимости удельного поверхностного сопротивления переходов электрод – стальной токовый коллектор без покрытия (а) и с защитным никелевым покрытием (б) в модельных условиях воздушной камеры (воздушная атмосфера, постоянная токовая нагрузка 0,5 А/см², 850 °С).

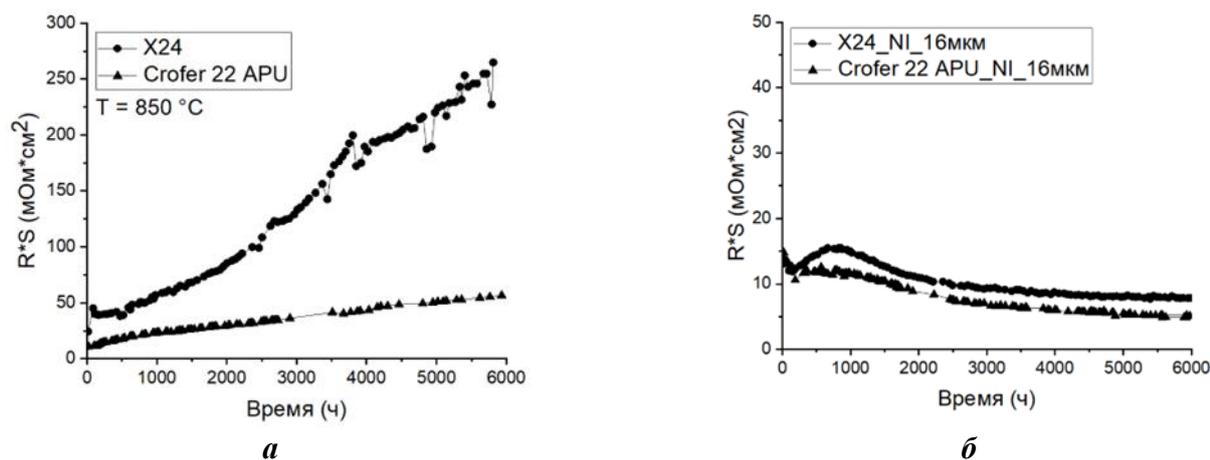


Рис. 1. Зависимости удельного поверхностного сопротивления переходов электрод/ стальной токовый коллектор без покрытия (а) и с покрытием (б)

Как видно из рисунка 1, нанесение защитного никелевого покрытия позволяет не только предотвратить деградацию сопротивления, но и поддерживать достаточно низкие значения $\sim 10 m\Omega \cdot cm^2$ в течение достаточно длительных времен эксплуатации - более 6000 ч.

1. Konyshova E., et al. Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy $Cr_5Fe_1Y_2O_3$ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU// Journal of The Electrochemical Society. 2006.Vol.153.№.4. P. 765.

2. Пат. 2465694 Российская Федерация, МПК Н 01 М 8/12, В 82 В 3/00. Электропроводное защитное металлическое покрытие токового коллектора и способ его нанесения / Ледуховская Н.В., Струков Г.В., Бредихин С.И.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Рунцо А.И.^{1,2}, Колосова О.Ю.², Лозинский В.И.²

¹Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
ai.runtso@yandex.ru

Криогели ПВС – это нековалентные гели, которые образуются при замораживании раствора полимера, выдерживания в замороженном состоянии и последующем оттаивании. На физико-химические характеристики криогелей влияют следующие факторы: молекулярные характеристики используемого полимера, его концентрация в исходном растворе, условия криогенной обработки и введенные добавки [1-3].

В данной работе сформированные криогели поливинилового спирта были насыщены в растворах соляной, серной и ортофосфорной кислот с концентрациями протонов от 1 до 4 моль/л. После выдерживания в течение трёх суток у образцов были оценены геометрические размеры, модули упругости и температуры плавления. Далее такие насыщенные криогели ПВС были отмыты от кислот избытком дистиллированной воды. У «отмытых» КГПВС вновь были оценены физико-химические характеристики (рис. 1).

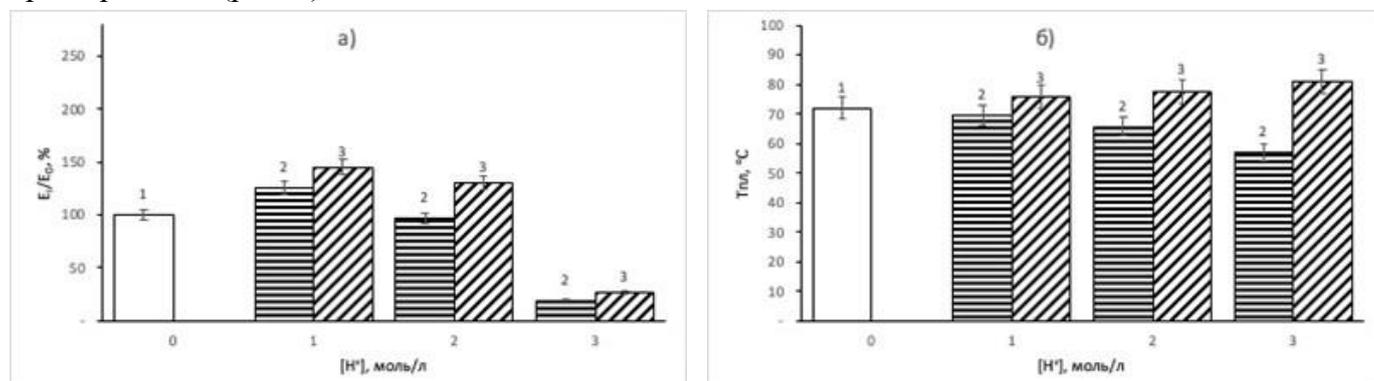


Рис. 1. Влияние различных концентраций растворов соляной кислоты на физико-химические характеристики криогелей ПВС: а) – зависимость модуля упругости, б) – зависимость температуры плавления.

1 – сформированный КГПВС, 2 – КГПВС после выдерживания в растворах HCl, 3 – КГПВС после отмыывания в дистиллированной воде

Показано, что насыщение криогелей ПВС в неорганических кислотах приводит к изменению физико-химических свойств, которые не восстанавливаются до исходного состояния после отмыывания образцов. При этом отмечено, что неорганические кислоты по-разному влияют на физико-химические свойства КГПВС.

1. Лозинский В.И. и др. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 28. Физико-химические свойства и морфология криогелей поливинилового спирта, сформированных многократным замораживанием-оттаиванием. // Коллоидн. Ж. 2008. Т. 70. С.212-222.

2. Колосова О.Ю. и др. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 65. характер изменений физико-химических свойств криогелей поливинилового спирта, вызываемых действием водных растворов аминокислот общей формулы H₂N-(CH₂)_n-COOH. // Коллоидн. Ж. 2023. Т. 85. №6. С.748-761.

3. Chen Ya-N. et al. Self-Assembled Polyvinyl Alcohol-Tannic Acid Hydrogels with Diverse Microstructures and Good Mechanical Properties. // ACS Omega. 2018. V. 3. I. 9. P.11788-11795

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

АМФИФИЛЬНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОЛИФЛУОРЕНОВЫЕ ЩЕТКИ С БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Симонова М.А., Садков Д.Ю., Каскевич К.И., Филиппов А.П., Якиманский А.В.

Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

sadden2295@mail.ru

В работе были исследованы люминесцирующие амфифильные молекулярные щетки (АМЩ) с основной полифлуореновой цепью и боковыми цепями полиметакриловой кислоты (ПФ-ПМАК).

Способность данных систем к образованию мицеллоподобных структур позволяет прогнозируемо использовать их в таких направлениях, как доставка лекарств и биовизуализация. Полимеры были получены в три стадии. На первой были синтезированы полифлуореновые макроинициаторы (МИ). Характеристики макроинициаторов были определены в хлороформе. Далее, на макроинициаторах были синтезированы щетки с боковыми цепями поли-третбутилметакрилата (ПФ-ПтБМА), а затем целевые щетки с полиметакриловой кислотой в качестве боковых цепей ПФ-ПМАК, Рисунок 1. Полимеры различались густотой прививки (75, 92 и 95 процентов), длиной основной полифлуореновой и боковых цепей политретбутилметакрилата и полиметакриловой кислоты, соответственно. Кроме этого, были исследованы макроинициаторы и отщепленные боковые цепи. Методами статического, динамического рассеяния света, вискозиметрии и рефрактометрии установлено влияние густоты прививки боковых цепей и длины основной полифлуореновой цепи на поведение амфифильных молекулярных щеток в ряду органических растворителей (хлороформ, этанол, ДМФА, метанол), а также водных и физиологических растворах в широком диапазоне концентраций. Кроме этого, изучено взаимодействие ижектированных мицелл амфифильных молекулярных щеток с модельным веществом - куркумином. По результатам проведенных исследований установлено, что при высокой плотности прививки ПФ-ПМАК растворяется в этаноле молекулярно-дисперсно, но при этом макромолекулы образуют структуру типа ядро полифлуорен (ПФ) –оболочка полиметакриловая кислота (ПМАК).

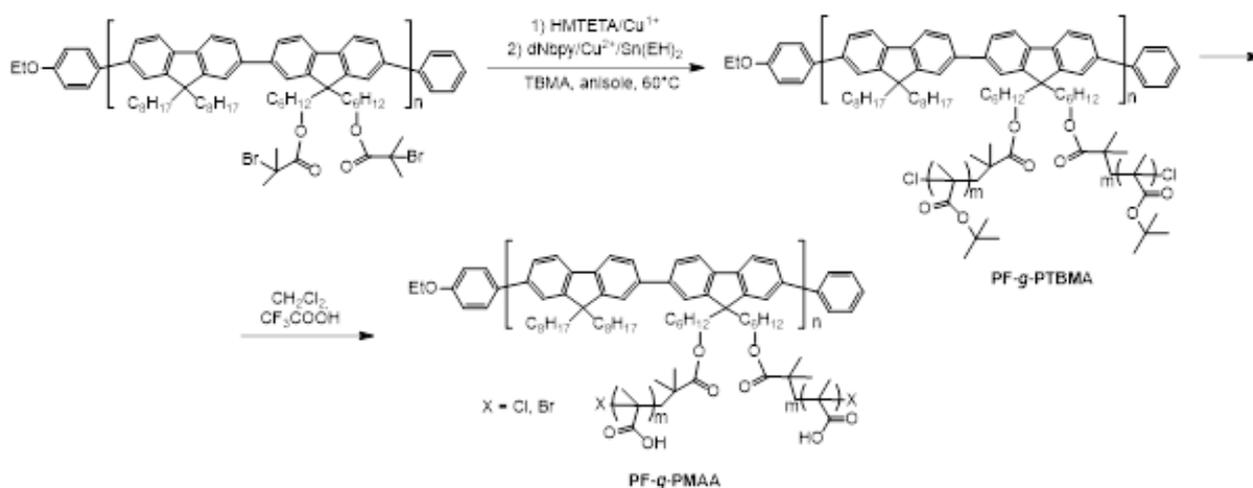


Рис. 1. Схема синтеза амфифильных молекулярных щеток

ГЕРМЕТИЗАЦИЯ ТОТЭ ТРУБЧАТОЙ КОНСТРУКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТЕКЛОПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ FDM ПЕЧАТИ

Саева Н.С.^{1,2}, Толстобров И.В.¹, Широкова Е.С.¹, Вепрева А.И.¹, Дубовцев Д.Ю.¹, Кузьмин А.В.^{1,2}

¹*Вятский государственный университет, Киров, Россия*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия*

n.saetova@yandex.ru

Создание герметичного изоляционного контакта между конструктивными элементами высокотемпературных электрохимических устройств является одной из ключевых проблем при разработке энергоустановок на основе твёрдооксидных трубчатых элементов. Наиболее широкое распространение получили так называемые «жесткие» герметики, которые представляют собой материалы на основе стёкол и стеклокерамик.

Применение материалов на основе стёкол в условиях высоких температур и агрессивных атмосфер сопряжено с рядом проблем, связанных с высокой склонностью к кристаллизации при температуре работы ТОТЭ и, как следствие, изменением термического коэффициента линейного расширения в ходе эксплуатации; высокой реакционной способностью стёкол, приводящей к формированию побочных фаз в результате взаимодействия с сочленяемыми материалами т.д. Однако, помимо проблем, связанных с природой материала, есть и технологические сложности, связанные с формированием изделий для герметизации. При формировании стеклополимерных композиций для герметизации ТОТЭ трубчатой конструкции используется плёночное литьё, позволяющее получить

плоские изделия нужной площади, а содержание порошка герметика в стеклополимерной композиции достигает 90 мас. %. К сожалению, данный способ формования не позволяет получать изделия сложной формы, необходимые для герметизации ТОТЭ трубчатой конструкции.

Решением проблемы формования изделий из стеклополимерных композиций для герметизации ТОТЭ трубчатой конструкции может стать использование технологии FDM (Fused Deposition Modelling), однако при формировании филаментов для печати существует проблема относительно низкой предельной степени наполнения, что, на данном этапе развития предложенного подхода, не позволяет получить монолитный слой стекла после проведения склейки. Тем не менее, использование изделий сложной формы, полученных с помощью технологии FDM, позволяет получить надежное газоплотное соединение трубчатых ТОТЭ в батарее.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» и гранта Российского научного фонда (проект №21-79-30051).

МЕТОДИКА ОЧИСТКИ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА, ОТ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО

Саратовский А.С., Гирсова М.А., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.

*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
saratovskija@inbox.ru*

В последнее время увеличивается количество работ, посвященных созданию материалов для решения различных экологических проблем. Большое внимание уделяется очистке воздушных и водных сред от различных загрязнителей. Модифицируются и создаются новые материалы, способные очищать воздушные и водные среды как от органических, так и от неорганических загрязнителей. Однако, зачастую вопрос о рентабельности и удобстве в применении таких материалов остается нерешенным. Если полученный материал можно будет использовать для множества циклов очистки, то это существенно увеличит его ценность, и даже если затраты, связанные с получением этого материала, могут оказаться велики, его создание и использование будет целесообразным.

В качестве основы для композита с фотокаталитическими свойствами использовалось нанопористое стекло (НПС) типа МАП, характеризующееся общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор $73 \text{ м}^2/\text{г}$ и имеющее средний размер пор 25 нм. Модификацию пористого стекла наночастицами оксида цинка проводили методом его пропитки водным раствором, содержащим нитрат цинка. Процедуру синтеза композита «пористое стекло-ZnO», включающую пропитку НПС и последующую термообработку, осуществляли в соответствии с [1]. Режим термообработки позволяет избежать разрушения образца и обеспечивает полное разложение нитратов металлов и удаление газообразных продуктов. В качестве модельного загрязнителя использовали водный раствор красителя метиленового синего (концентрация 20 мг/мл). После термообработки полученный композит был погружен в раствор красителя и выдержан в нем 7 суток при комнатной температуре в темноте.

Для очистки композита после цикла сорбции метиленового синего использовали этиловый спирт.

Проведено 5 отмывок образца НПС, модифицированного оксидом цинка, спиртовым раствором. Композит погружался в спиртовой раствор и выдерживался там трое суток, после чего спиртовой раствор заменялся и композит вновь выдерживался в нем трое суток. После проведения цикла промывок, композит был термообработан при температуре 300 °С.

Измерение спектров поглощения растворов красителя на разных стадиях сорбции и очистки (рис. 1) осуществлялось на спектрофотометре СФ 2000 в спектральном диапазоне 200–800 нм.

Показано, что отмывка спиртовым раствором композита «пористое стекло-ZnO» с последующей термообработкой при 300 °С позволяет успешно очищать его от органического загрязнителя, после чего, композит становится пригодным для повторного применения. Согласно данным, полученным при помощи спектрального анализа образца, можно утверждать, что 5 стадий отмывки являются достаточными, чтобы практически полностью очистить композит от использованного загрязнителя. Исследование химического состава спиртовых растворов после их взаимодействия с композитом показало, что ZnO не вымывается из порового пространства НПС.

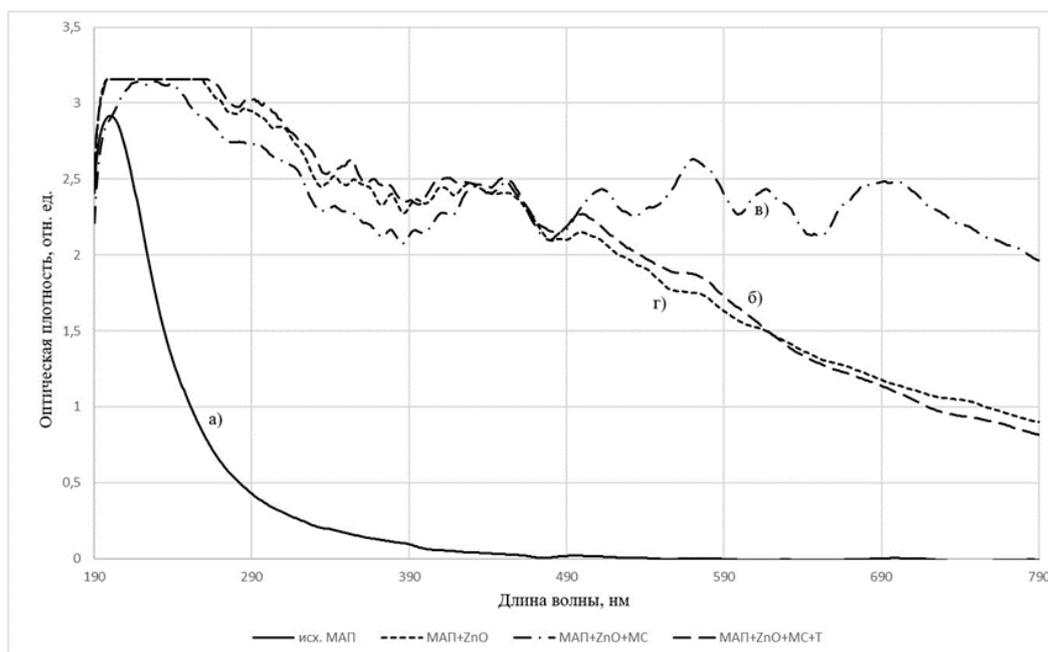


Рис. 1. Спектры оптической плотности: а) исходного НПС; б) НПС+ZnO; в) НПС+ ZnO+метиленовый синий; г) НПС+ ZnO после отмывки и термообработки

1. Saratovskii A.S. et al. Influence of Modification of Porous Glass with Zinc Oxide on its Photocatalytic Properties // Glass Physics and Chemistry, 2023, Vol. 49, Suppl. 1, pp. S48–S53.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС на 2024 год (номер государственной регистрации №1023032900385-8-1.4.3, Тематика 3).

ГИБРИДНЫЙ РЕЖИМ В АСМ: МОЖНО ЛИ ПОЧУВСТВОВАТЬ ХИМИЮ ПОВЕРХНОСТИ?

Сатина М.М.¹, Ботнарь А.А.¹, Карцев Д.Д.², Козодаев Д.А.³, Скорб Е.В.¹, Смирнов Е.А.¹

¹Научно-образовательный центр инфохимии, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

²Международный научный центр SCAMT, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

³ООО «Нова СПб», Санкт-Петербург, Россия

satinamargo@mail.ru

Нерезонансный прерывисто-контактный режим в атомно-силовой микроскопии (АСМ) позволяет получать данные о физических свойствах поверхности. При взаимодействии наконечника (под нагрузкой со стороны зонда) с образцом фиксируется изменение сигнала, пропорционального изгибу кантилевера (deflection), который несет информацию о поверхностных характеристиках. Данное направление является востребованным, поскольку подобный метод неразрушающего анализа позволяет получать данные о механических, тепловых и пьезоэлектрических свойствах поверхности на наноуровне [1]. Однако получение информации одновременно не только о физических свойствах, но и о химическом составе открывает новые возможности к изучению поверхности материалов, их свойств, а также умножению данных. Это позволяет применять алгоритмы машинного обучения для выявления сложных закономерностей и построению предсказательной модели для получения характеристик образцов с неизвестным составом.

Предлагаемый в настоящей работе метод основан на регистрации колебаний балки при однократном ударе наконечника о поверхность. При подводе образца к зонду кантилевер притягивается к поверхности за счет вандерваальсовых взаимодействий, после совершения касания в системе преобладают кулоновские силы отталкивания, вызывающие колебания балки с множественными гармониками и более высокими модами изгиба. Возникающие силы между образцом и наконечником определяются, в первую очередь, типом материалов, а регистрируемые значения отклонения частоты, амплитуды и фазы колебаний являются уникальными в зависимости от состава поверхности. Следует отметить, встроенный в атомно-силовой микроскоп алгоритм обработки сглаживает получаемые данные, что приводит к значительной потере информации. Для

данного исследования сигнал кривой подвода выводится на внешний цифровой осциллограф для получения данных высокого разрешения.

Для изучения характеристик поверхности с применением вышеописанного метода была получена серия модифицированных кремниевых подложек с различной смачиваемостью путем их силанизации. Для исключения внешних факторов на форму кривой подвода был изготовлен образец (рис. 1а), содержащий области с разной смачиваемостью, полученный по методу NP-GLIDE [2]. Силовые кривые, зарегистрированные при подводе к несхожим по природе участкам, демонстрируют различную колебательную функцию (рис. 1б). Смачиваемость поверхности изучали путем измерения контактного угла при нанесении капли воды на образец. Показано, что топография поверхности характеризуется малыми перепадами высот до 3 нм с включением агрегатов около 10 нм. Выявлена зависимость контактного угла образцов и амплитуды колебания кантилевера при подводе зонда к поверхности.

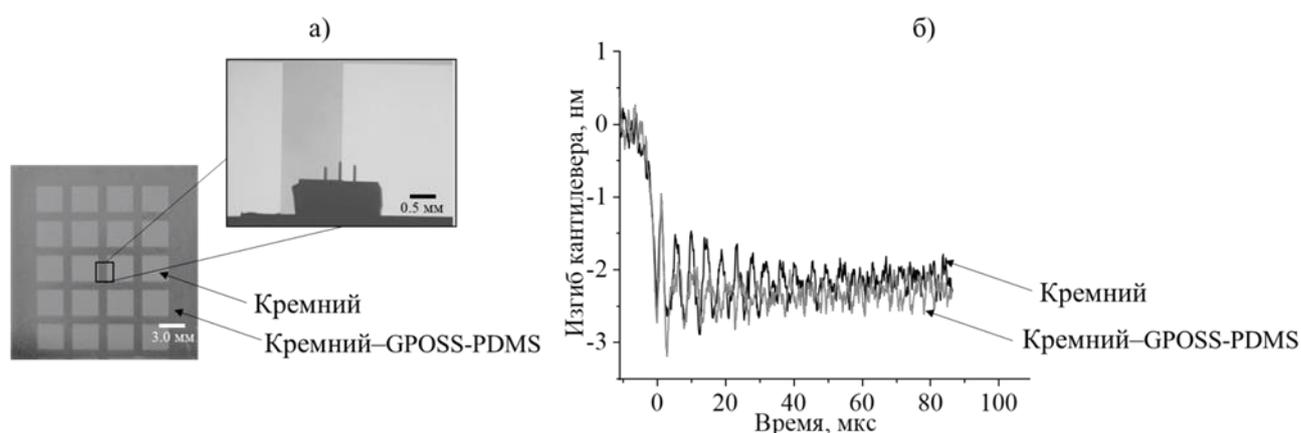


Рис.1. Оптические изображения образца (а) и зависимость изгиба кантилевера от времени в процессе подвода образца к зонду (б)

Таким образом, возможное совмещение нерезонансного прерывисто-контактного режима и предложенного способа позволит использовать АСМ в качестве быстрого и высокоэффективного метода физико-химического анализа поверхности. Следует отметить, что полученные кривые могут быть проанализированы с помощью вельвет-преобразования для получения дополнительной информации об образце [3]. Дальнейшее развитие и оптимизация метода открывает перспективы для его широкого применения в нанотехнологиях, материаловедении, биомедицине и других областях, требующих детального изучения поверхностных свойств.

1. Lopez-Guerra E.A., Banfi F., Ferrini G. et al. Theory of Single-Impact Atomic Force Spectroscopy in liquids with material contrast // Nature. Scientific Reports. 2018. Т. 8. №7534. 16 С.
2. Kartsev D.D., Prilepskii A.Y., Lukyanov I.M. et al. Fabrication of Omniphobic-Omniphilic Micropatterns using GPOSS-PDMS Coating // Advanced Materials. Interfaces. 2023. Т. 10. 10 С.
3. Pukhova V., Banfi F., Ferrini G. Complex force dynamics in atomic force microscopy resolved by wavelet transforms // Nanotechnology. 2013. Т 24. 8 С.

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НЕЙРОМОРФНЫХ УСТРОЙСТВ И ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМОЙ РЕЗИСТИВНОЙ ПАМЯТИ

Серов Д.А., Круглов А.В., Хабибулова В.А., Антонов И.Н., Михайлов А.Н.
*Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия*
serow.dim2015@yandex.ru

В настоящее время происходит бурное развитие отрасли искусственного интеллекта (ИИ) с его внедрением в различные области человеческой жизни. Однако низкая скорость работы и высокое энергопотребление современных систем сильно ограничивают его распространение [1]. На протяжении последних десятилетий данная проблема решалась последовательным уменьшением размеров транзисторов, выполненных по технологии комплементарная структура «металл-оксид-полупроводник» (КМОП). Однако ряд причин не позволяет полупроводниковой промышленности

далее следовать прежнему тренду [2].

Для дальнейшего развития ИИ в целом отрасли информационных технологий требуется внедрение подходов, основанных на новых физических принципах. Одним из таких является разработка нейроморфных вычислительных систем, схожих по архитектуре со строением головного мозга и реализующих параллельные вычисления в памяти.

Функциональными элементами нейроморфных систем являются мемристоры – приборы микро- и наноэлектроники, способные изменять свое сопротивление (логическое состояние) при приложении внешнего электрического поля и «запоминать» его после снятия электрического воздействия. В процессе резистивного переключения (РП) мемристора реализуется по меньшей мере два состояния – с высоким (HRS) и низким (LRS) сопротивлением (рис. 1), что позволяет использовать мемристорные структуры в том числе и для разработки резистивной энергонезависимой памяти нового поколения.

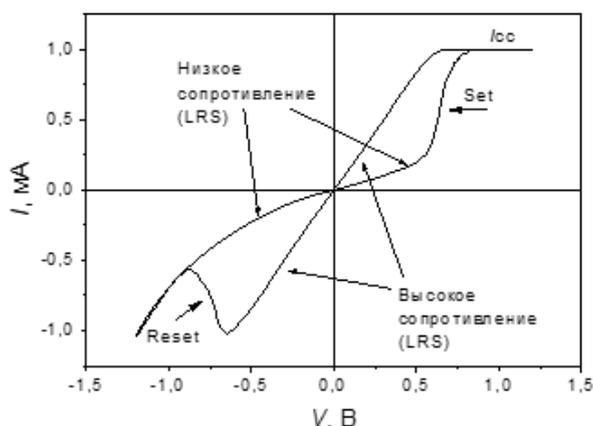


Рис. 1. Типичная вольт-амперная характеристика (ВАХ) процесса РП

Для успешной реализации нейроморфных вычислительных систем и резистивной памяти требуется интеграция мемристоров в КМОП-технологии. Однако, КМОП-интеграция накладывает на мемристоры ряд ограничений на совместимость используемых материалов и рабочих параметров. Так, прикладываемые напряжения и токи, протекающие через мемристор, на должны превышать соответствующих параметров в КМОП-схемах. Кроме того, мемристоры должны демонстрировать большое количество ($\geq 10^6$) циклов переключения, длительное время удержания резистивного состояния ($\geq 10^4$ с), малый разброс параметров РП и низкое энергопотребление.

В простейшем случае мемристор представляет собой конденсатороподобную структуру на основе оксидных диэлектриков. В этом случае РП мемристора осуществляется путем достраивания (процесс Set) или частичного разрушения (процесс Reset) филамента – тонкого проводящего канала, состоящего из вакансий кислорода и образующегося в изначально непроводящей диэлектрической пленке в процессе электроформовки (ЭФ) (рис. 2).

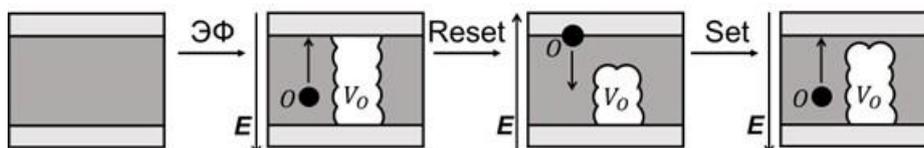


Рис. 2. Схематичное изображение процесса электроформовки и РП мемристорных структур на основе оксидных диэлектриков

Перспективным для практического использования в качестве изолирующего слоя мемристорных структур является стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) благодаря высокой подвижности ионов кислорода, а также возможности управлять концентрацией кислородных вакансий путём изменения количества стабилизирующей добавки Y_2O_3 [3].

Одним из важнейших факторов, влияющих на работу мемристоров, является интерфейс изолирующего слоя с активным электродом. В процессе циклических РП между ними происходит активный обмен кислородом, поэтому материал электрода должен легко окисляться в процессе Set и так же легко отдавать кислород в процессе Reset, при этом электрод не должен пассивироваться. В настоящей работе проведено экспериментальное исследование влияния материала активного

электрода на параметры РП мемристорных структур на основе СДЦ для их последующей КМОП-интеграции. Исследованы ВАХ мемристорных структур с активными электродами из Ta, W и Ru (рис. 3).

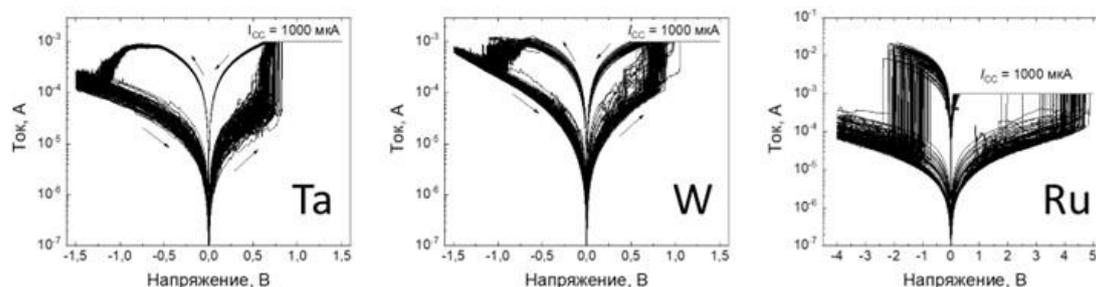


Рис. 3. ВАХ мемристорных структур Pt/Me/ZrO₂(Y)/Pt с активными электродами из различных металлов (Me= Ta, W, Ru)

Способность поглощать атомы кислорода зависит от величины стандартной энергии Гиббса образования оксида для металлических электродов (табл. 1). Поскольку $\Delta G_{\text{обр}}$ для Ru намного ниже, чем для Ta и W, он способен поглотить лишь небольшое количество ионов кислорода, поэтому для формирования проводящего канала в пленке СДЦ требуется высокое напряжение, а проводящий филамент не локализован, поэтому наблюдается большой разброс напряжений РП (рис. 3). Кроме этого, может даже происходить изменение механизма РП с вакансионного на металлический, при котором проводящий филамент формируется в слое СДЦ из атомов Ru [4]. Если верхний электрод относительно химически активен, как Ta или W, стандартная энергия Гиббса образования оксидов которых сопоставима с Zr, то электрод в процессе РП служит резервуаром для ионов кислорода. Окислительно-восстановительные процессы реализуются при меньших напряжениях, при этом процессы Set и Reset происходят постепенно и мягко (Рис. 3) с сохранением основной части филамента, что способствует существенно меньшему разбросу напряжений и токов в этих устройствах.

Табл. 1. Энергия образования оксидов различных металлов (в расчете на O₂) [5]

	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₂	RuO ₄
$\Delta G_{\text{обр}}$, кДж/моль	-1042	-764	-533	-75

По результатам работы выяснено, что Ru не подходит на роль активного электрода из-за высоких напряжений РП, превышающих требования КМОП-схем. С точки зрения стабильности РП, минимизации тока через мемристор и рабочих напряжений наиболее подходящим материалом на роль активного электрода является Ta.

1. Horowitz M. et. al. 1.1 computing's energy problem (and what we can do about it) // IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers. 2014. P. 10–14.
2. Михайлов А.Н. и др. Мемристивные наноматериалы и технологии новой элементной базы нейроразработки // Нейротехнологии и Нейроэлектроника. – 2023.
3. H.A. Abbas. Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells or Oxygen Sensors: Characterization of Structural and Electrical Properties of Zirconia Doped with Some Oxides. (LAP Lambert Academic, 2012)
4. E. Ambrosi et. al.. Impact of oxide and electrode materials on the switching characteristics of oxide ReRAM devices. Faraday discussions, 2019, Volume 213, Number 6, pp. 87-98.
5. Robertson J., Clark S.J. Limits to doping in oxides // Phys. Rev. B. 83. 075205.

Работа выполнена в рамках гос. задания № FSWR-2022-0009.

НАБЛЮДЕНИЕ ЗАМКНУТЫХ ОБОЛОЧЕК (ПУЗЫРЕЙ), ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ РАСПЛАВА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Сидельников Д., Беляев Г.Е., Величко А.М., Абрамова М.В., Ларичев М.Н.

*Федеральный исследовательский центр химической физики им Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия
sidelnikov.d@phystech.edu*

В рамках исследований, проводимых в направлении перспективной алюмоэнергетики и алюмоводородных технологий, в ФИЦ ХФ РАН имени Н.Н. Семёнова были реализованы опыты по абляции оксида алюминия импульсным излучением мощного СО₂-лазера. Исследование газообразных и конденсированных продуктов лазерной абляции с целью выявления свойств выделяющихся

субоксидов обнаружило полые замкнутые оболочки (пузыри), варьирующиеся в диаметре от 1 до сотен микрон, осаждавшиеся на образцах-свидетелях [1]. Оптическое наблюдение медленных крупных (до 2мм диаметром) частиц, подобных пузырям, образующихся в условиях вакуума, с использованием камер K008 [2], K011, K008M, породило особый интерес к изучению природы данных объектов, в том числе методами высокоскоростной фотографии. Данные пузыри, согласно текущим теоретическим представлениям, создают давления продуктов испарения оксида алюминия, значительно превышающие давления насыщенных паров [3], в связи с чем возникает вопрос о происходящих процессах рекомбинации и механизмах образования подобных объектов. С целью изучения параметров и характера поведения этих и других продуктов лазерной абляции был собран оригинальный пирометр [2], использованный в настоящей работе.

Конструкция двухлучевого пирометра была доработана для исследования размеров, траекторий и температур частиц-продуктов лазерной абляции. Применяемые в оптической схеме камера Gras20S4M и объектив Helios 40-2 были откалиброваны для измерения температуры с точностью до 10 градусов в режиме двухканального измерения температуры и для измерения размера частиц с точностью до пространственного разрешения (24 мкм) методом коррекции оптических аберраций, используя модельные объекты (лампа СИРШ-6, нагревательные элементы различной конфигурации и др.). Получаемое с 2-х каналов (эффективная длина волны 532 нм для «синего» канала и 832 нм для «красного» канала) изображение накладывается на матрицу камеры с заданным смещением, позволяющим проводить одновременное наблюдение за образцом и продуктами лазерной абляции со взаимно перпендикулярных направлений.

Для разработки метода идентификации пузырей с помощью двухлучевого пирометра было проведено математическое моделирование процесса формирования изображения различных типов полупрозрачных частиц из расплава оксида алюминия.

Анализ таких модельных изображений позволил выявить характерные особенности модельных треков, отвечающих частицам различных типов (пузыри, сплошные капли, проч.), и успешно их различать. Основным критерием сравнения является профиль поперечного сечения трека, зависящий от радиального распределения интенсивности в изображении частицы. Для малых углов наблюдения, характерных для оптической системы, модельное изображение было построено как проекция объёмной частицы на плоскость матрицы с учётом интенсивности свечения каждой точки. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера в таком случае для сферической частицы:

$$I(x, y) = I_0 \int_{z_1}^{z_0} (e^{-\varepsilon \cdot (z_0 - z)} + e^{-\varepsilon \cdot (2 \cdot z_0 - z_1 - z)}) dz = I_0 * \frac{1 - e^{-2 \cdot \varepsilon \cdot (-z_1 + z_0)}}{\varepsilon},$$

где $z_0 = \sqrt{R_0^2 - x^2 - y^2}$, $z_1 = \sqrt{R_1^2 - x^2 - y^2}$, R_0 – внешний радиус, R_1 – внутренний радиус (для области $R_1 < R < R_0$ используется формула для сплошной капли) ε_λ – коэффициент ослабления (экстинкции), I_0 – изначальная интенсивность, I – конечная интенсивность. Интенсивность вдоль поперечного сечения трека движения в таком случае $I(x) = I_0 \int_{-R_0}^{R_0} \frac{1 - e^{-2 \cdot \varepsilon \cdot (-z_1 + z_0)}}{\varepsilon} dy$. Данный интеграл не имеет аналитического решения, ввиду чего в рамках исследования численно при помощи библиотеки Scipy для Python были построены треки частиц с различными параметрами, основанными на наблюдаемых в опытах размерах частиц и литературных данных о коэффициенте экстинкции расплава оксида алюминия [4].

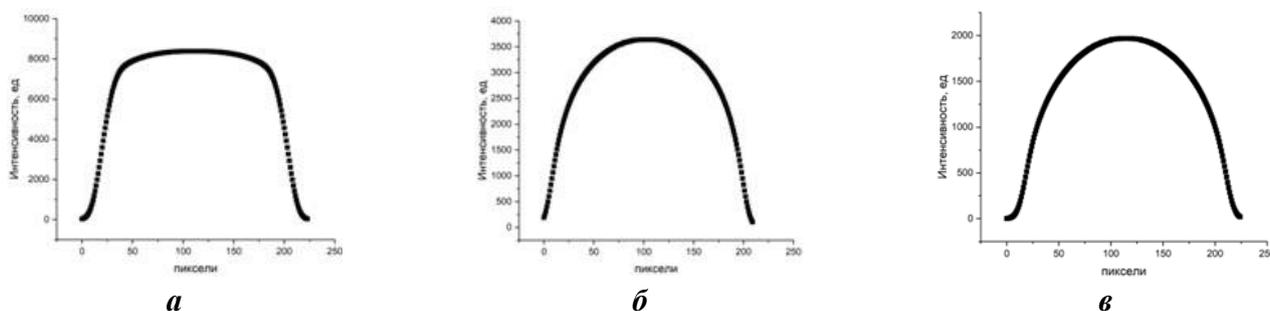


Рис. 1. Модельные профили поперечного сечения трека оболочки с внешним радиусом 100 пикселей и внутренним радиусом 80 пикселей для коэффициентов экстинкции 0,01 (А) и 0,05 (Б) и 0,1 (В)

Информация из источников информации об оптических свойствах расплава оксида алюминия позволяет сделать вывод о том, что поперечное сечение трека тонкостенного пузыря в синем канале должно представлять платообразный профиль, а в красном канале – пологий моно пик. Для сплошных капель в обоих каналах форма профиля — это моно пик, более острый для синего канала.

Соотнесение полученных результатов модельного построения с экспериментальными данными показало то, что большая часть частиц-продуктов лазерной абляции оксида алюминия, размеры которых превышают 100 мкм является тонкостенными пузырями.

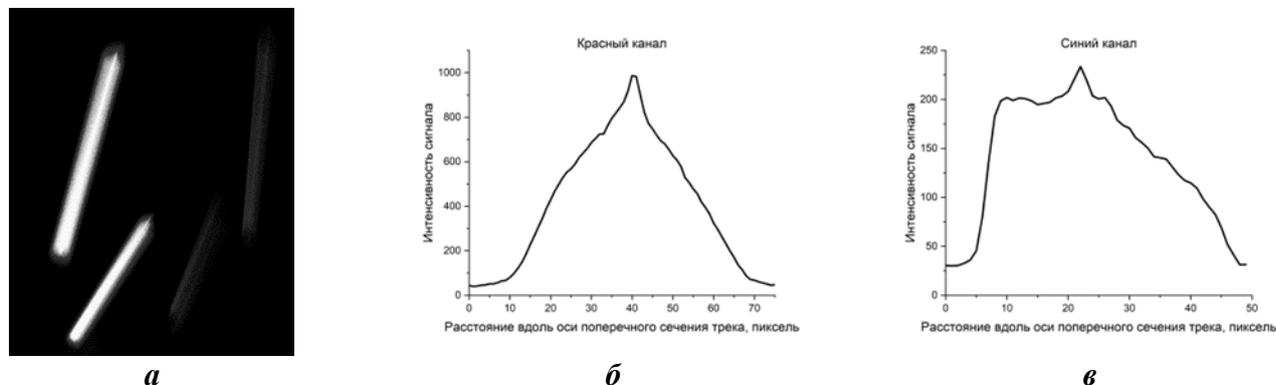


Рис. 2. Фото двух частиц в эксперименте лазерной абляции (а) и профили поперечного сечения в красном (б) и синем (в) каналах для частицы, соответствующей верхней паре треков

Полученные из построенных моделей выводы также хорошо согласуются с данными, полученными с камер К008, К011, К008М, спектральная чувствительность матриц которых соответствует диапазону длин волн «синего» канала, что позволяет исключить влияние особенностей оптической схемы двухлучевого пирометра на изображение частицы.

Высокая частота образования, а также характер поведения данных объектов в период наблюдения вызывает особый интерес к изучению состава газовой фазы, раздувающей оболочку из расплава оксида алюминия. В рамках проекта планируется исследование протекающих в данных оболочках физико-химических процессов по результатам экспериментально измеренной температурной кинетики и термодинамического моделирования пузырей, с целью выявления механизмов, ведущих к образованию данных объектов и их возможного прикладного применения.

1. Larichev M.N., Velichko A.M., Belyaev G.E. et al. Studying condensed phase formed upon interaction between a high-power laser pulse and crystal aluminum oxide Bulletin of the Russian Academy of Sciences, 2016: Physics 80(4), с. 402-406
2. Larichev M.N., Belyaev G.E., Stepanov I.I. et al. Application of two-color pyrometer for studying flying luminous particles: Products of alumina laser ablation. // Review of Scientific instruments 2019
3. Червонный А.Д. Состав газовой фазы над Al_2O_3 при 2300-2600К, энтальпии атомизации AlO , Al_2O , Al_2O_2 // Теоретическая неорганическая химия 2010. Т55. №4. С611.
4. Битюков В.К. и др. Излучение расплава оксида алюминия в видимой и ближней ИК-области спектра при его затвердевании в процессе свободного охлаждения, ТВТ, 2008, том 46, выпуск 6, 851–863.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМ ДИОКСИДОМ ТИТАНА, И ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПАВ В КАЧЕСТВЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО СТАБИЛИЗАТОРА НА СТАБИЛЬНОСТЬ

Скурихина Д.Д., Крапивко А.Л.

*Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,
МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия
daria.skurikhina03@gmail.com*

Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, называются эмульсиями Пикеринга. Эмульсии Пикеринга содержат твердые частицы на границе раздела жидких фаз, которые служат в качестве стабилизирующих агентов. В данной работе были получены прямые эмульсии Пикеринга, стабилизированные наноразмерными частицами диоксида титана. Наночастицы диоксида титана обладают уникальными фотокаталитическими свойствами, которые используются для разложения органических и неорганических отходов, дезактивации вирусов, бактерий [1].

Получена серия прямых эмульсий, то есть эмульсий типа «масло в воде». В качестве масляной фазы был использован сильно гидрофобный гексадекан. Была исследована зависимость стабильности полученных эмульсий от концентрации стабилизатора – наноразмерного диоксида титана в водной фазе (Табл. 1). Были также исследованы зависимости стабильности эмульсий от pH и от времени. Спустя 24 часа эмульсии полностью не расслоились (Рис. 1), а под оптическим микроскопом были видны капли масла, покрытые диоксидом титана (Рис. 2, а).

Табл. 1. Номер эмульсии, соотношение масляной и водной фаз, содержание наноразмерного диоксида титана.

№ эмульсии	Соотношение масляной фазы к водной фазе	ω (TiO ₂), %масс.
1	1/1	0,25
2		0,5
3		1
4		2,5
5		5

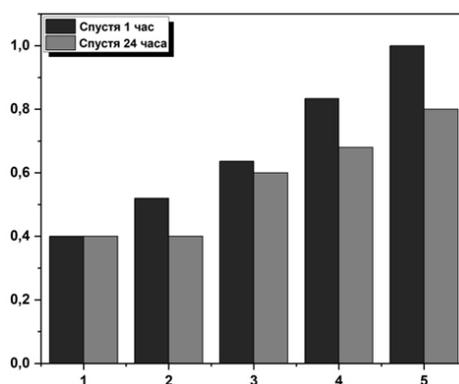


Рис. 1. Доля стабильной эмульсии в объёме

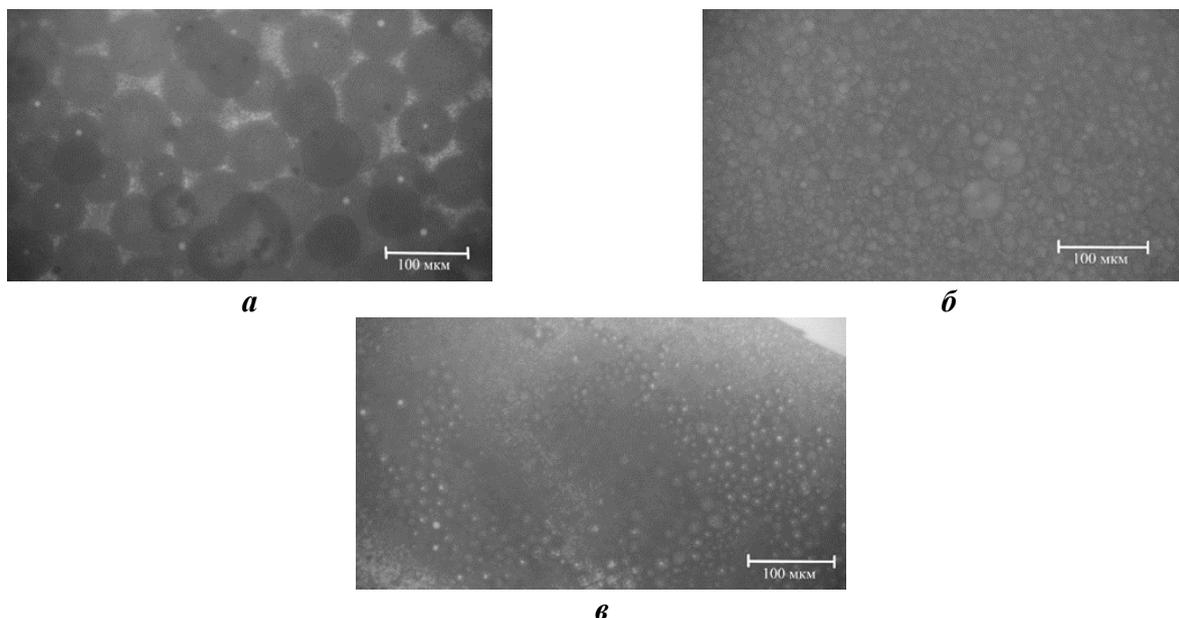


Рис. 2. Эмульсии под оптическим микроскопом, стабилизированная TiO₂ (а), ПАВ (б), и стабилизированная TiO₂ с добавлением ПАВ(в)

С увеличением концентрации стабилизатора, наноразмерного диоксида титана, происходит увеличение стабильности эмульсии, а также уменьшается размер капель масла в эмульсии. Была также приготовлена эмульсия с добавлением только катионного ПАВ (Поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид), эмульсия сразу же расслоилась, стабильным остался только тонкий слой на границе раздела двух фаз. Капли масла эмульсии под микроскопом (Рис. 2, б) имели меньший размер, чем в эмульсии с использованием наноразмерного диоксида титана в качестве стабилизатора, однако сами капли были нестабильны, и эмульсия разрушалась во время проведения анализа. При добавлении катионного ПАВ (Поли-N,N-диметилдиаллиламмоний хлорид) в качестве дополнительного стабилизатора в эмульсию Пикеринга с наноразмерным диоксидом титана, капли

масла в эмульсии стали меньше (Рис. 2, в). А также сама эмульсия показала большую стабильность в сравнении с эмульсией с тем же содержанием диоксида титана, без добавления ПАВ, спустя 24 часа (Рис. 3), а также в сравнении с системой, содержащей только катионный ПАВ, без наночастиц диоксида титана.

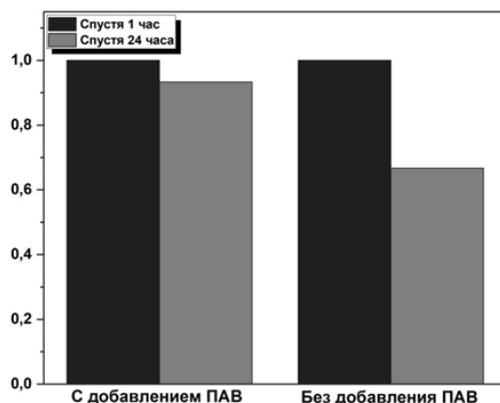


Рис. 3. Доля стабильной эмульсии с добавлением ПАВ и без добавления ПАВ в объёме

1. Adilbekova, A., Yertayeva, A. Chemical Bulletin of Kazakh National University, 100(1) (2021), 30-49.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ С САЛЕНОВЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТРАНЗИСТОРОВ

Смирнова Е.А.¹, Петрова Д.А.², Чепурная И.А.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,

Санкт-Петербург, Россия

esmirnova@mail.ioffe.ru

Полимерные комплексы никеля с редокс-активными саленовыми лигандами обладают уникальной совокупностью практически значимых свойств и являются перспективными функциональными материалами для применения электрохимических транзисторах [1-2]. В связи с этим актуальной задачей является разработка методов управления проводимостью никель-саленовых полимеров. В данной работе исследовано влияние природы электролитного растворителя на характер изменения электронной проводимости полимера поли-[NiCH₃Saltmen] в процессах его электрохимического *p*-допирования-дедопирования.

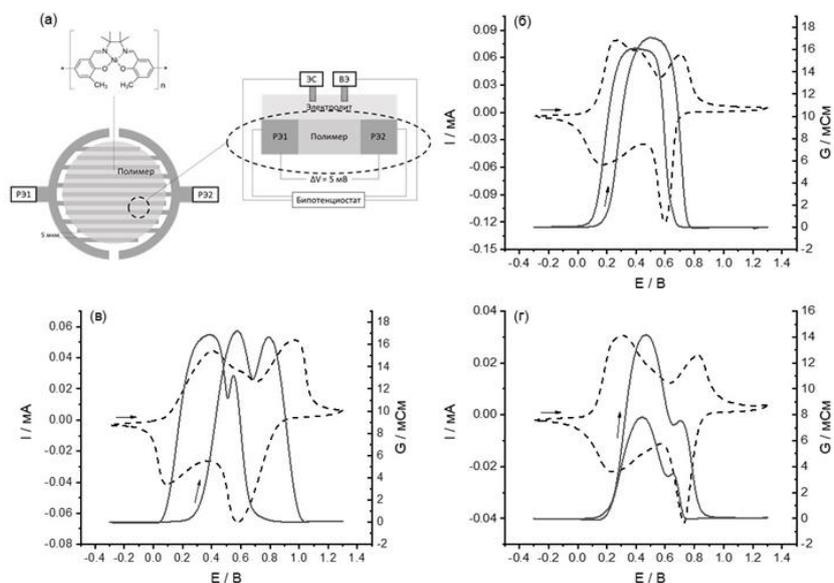


Рис. 1. Структурная формула полимера и схема гребенчатого электрода (а); ЦВА полимерных пленок (штриховые линии) и зависимость их проводимости от потенциала (сплошные линии) для поли-[NiCH₃Saltmen]/АН (б), поли-[NiCH₃Saltmen]/ДХЭ (в) и поли-[NiCH₃Saltmen]/ПК (г)

Исследования выполняли *in situ* методом измерения проводимости на платиновом гребенчатом электроде (ГЭ) в инертной атмосфере [1]. Полимерные пленки поли-[NiCH₃Saltmen] синтезировали из растворов на основе ацетонитрила (АН), 1,2-дихлорэтана (ДХЭ) или пропиленкарбоната (ПК). Далее регистрировали циклические вольтамперограммы (ЦВА) полимер-модифицированных ГЭ в 0.05 М Et₄NBF₄ в АН, ДХЭ и ПК и рассчитывали проводимость полимера (G). Установлены значительные отличия в вольтамперометрических откликах полимера и зависимостях его проводимости от потенциала в исследованных растворах электролитов, свидетельствующие о существенном влиянии диэлектрической проницаемости, вязкости и донорного числа растворителя на электронную проводимость поли-[NiCH₃Saltmen]. Увеличение значений G более чем в 10⁴ раз при *p*-допировании полимера определяет перспективность его использования в электрохимических транзисторах.

1. Смирнова Е.А., Чепурная И.А. Управление проводимостью полимеров никель-саленового ряда в каналах электрохимических транзисторов // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. №. 12. С. 2100-2103.

2. Cherpurnaya I.A., Karushev M.P., Alekseeva E.V., Lukyanov D.A., Levin O.V. Redox-conducting polymers based on metal-salen complexes for energy storage applications // Pure Appl. Chem. 2020. V. 92. P. 1239-1258.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №23-73-01261).

ФОСФАТ ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННЫЙ ИОНАМИ Ho³⁺

Соловьева А.А.¹, Томина Е.В.^{1,2}, Худякова Е.С.¹, Сладкопцевцев Б.В.¹

¹*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

²*Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова,*

Воронеж, Россия

annasolo1990@mail.ru

Легированный редкоземельными элементами LaPO₄ широко применяется для синтеза люминофоров и является одним из лучших кандидатов для биомедицинских приложений. Большое внимание привлекают исследования наночастиц на основе LaPO₄, допированных катионами Ho³⁺, как люминофор, возбуждающийся рентгеновским и УФ излучением в доступном диапазоне длин волн с целью использования для диагностических целей в биологии и медицине [1]. В данной работе образцы фосфата лантана, допированные ионами Ho³⁺, синтезировали под воздействием микроволнового излучения с использованием ультразвукового диспергирования [2].

Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Empyrean V.V. на отфильтрованном CuK (λ=0.154060 нм) излучении. Съёмку проводили в интервале углов 2θ = 10–80° с шагом 0.0200. Элементный состав синтезированных наночастиц был исследован на растровом электронном микроскопе JEOL-6580LV с системой энергодисперсионного микроанализа INCA 250.

Согласно данным РФА в порошках серии La_{1-x}Ho_xPO₄ (x=5, 10, 15%) идентифицирован только фосфат лантана. Фазы, которые содержали бы, гольмий, отсутствуют, что свидетельствует о встраивании ионов Ho³⁺ в кристаллическую решетку фосфата лантана. Для данных образцов прослеживается тенденция увеличения значения углов отражения с ростом степени допирования гольмием вследствие встраивания ионов с меньшим радиусом (r(Ho³⁺) = 0,0894 нм) в решётку LaPO₄ в позиции ионов с большим радиусом (r(La³⁺) = 0,1016 нм). Энергодисперсионный анализ подтверждает встраивание ионов гольмия в кристаллическую решетку LaPO₄. Синтезированные наночастицы флуоресцируют в диапазоне от 360 нм до 480 нм при возбуждении λ_{ex}=295 нм. Наибольшую интенсивность излучения имеет образец, содержащий 10% Ho³⁺.

1. Murthy Sh.K. Nanoparticles in modern medicine: State of the art and future challenges // Int. J. Nanomed. 2007. Vol. 2. № 2. P. 129-141.

2. Патент № 2548089 С1 Российская Федерация, МПК С09К 11/78, С09К 11/82. Способ синтеза люминофора на основе ортованадата иттрия: № 2013150387/05: заявл. 12.11.2013; опублик. 10.04.2015 / Е.В. Томина, И.Я. Миттова, Н.А. Бурцева, Б.В. Сладкопцевцев; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВПО "ВГУ"). – EDN XXLYEF.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА ОКСИСУЛЬФИДА ВИСМУТА НА ЕГО АКТИВНОСТЬ В ФОТОТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ CO₂

Соловьева М.И., Польских Д.А., Люлюкин М.Н., Фазлиев Т.Р., Селищев Д.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

smi@catalysis.ru

На сегодняшний день увеличение выбросов углекислого газа (CO₂), связанное в том числе с ростом использования ископаемых топлив, является одной из главных причин ухудшения экологического состояния и изменения климата на всей планете. Помимо снижения количества выбросов CO₂ за счет модернизации оборудования и производств, перспективным решением является разработка способов преобразования CO₂ в полезные продукты с добавленной стоимостью. Одним из перспективных процессов его преобразования является восстановление CO₂ с использованием фотокатализаторов, в частности оксисульфида висмута (Bi₂O₂S), который под действием света способен восстанавливать углекислый газ до метана [1]. Кроме того, ранее было показано, что дополнительный нагрев позволяет значительно увеличить скорость фотокаталитических процессов [2]. Поэтому для увеличения эффективности конверсии CO₂ использовали комбинированный фототермокаталитический подход, а также оптимизировали способ синтеза самого фотокатализатора.

Оксисульфид висмута получали гидротермальным методом из нитрата висмута (Bi(NO₃)₃) и тиомочевины (SC(NH₂)₂) в присутствии гидроксида лития (LiOH). Гидротермальную обработку проводили в течение 4 ч при 200 °С, после чего образовавшийся осадок отмывали и сушили в вакууме при 70 °С в течение 12 ч. Дополнительно образцы прокаливали в токе инертного газа или вакууме при 300 °С и 350 °С для формирования поверхностных дефектов у синтезируемого полупроводникового фотокатализатора. По данным СЭМ, использование данного подхода позволило получить фотокатализаторы с однородным распределением частиц по размеру - дифрактограммы образцов подтверждают формирование хорошо окристаллизованной фазы Bi₂O₂S со средним размером частиц порядка 70 нм. Кроме того, полученные образцы имели оптическое поглощение в широком диапазоне длин волн, в том числе и ближнем ИК диапазоне. Рассчитанная по методу Тауца ширина запрещенной зоны из предположения реализации непрямого перехода составила 1,3 эВ и практически не зависела от последующего прокаливания.

Поскольку скорость переноса фотогенерированных носителей зарядов является очень важным параметром для фотокаталитических процессов, то исследовали зависимость величины фототока от условия синтеза образцов (Рис. 1а). Полученные результаты позволяют предположить, что при прокаливании на поверхности Bi₂O₂S выделяются газы, например SO₂, что приводит к возникновению дефектов. Наличие этих дефектов влияет на скорости переноса носителей заряда и повышает значения наблюдаемого фототока. При этом прокаливание в вакууме сильнее влияло на данный процесс. Для подтверждения электронной структуры полупроводника и определения его типа проводимости определяли потенциал плоской зоны по методу Мотта-Шоттки (Рис.1б). Поскольку образцы сохраняли свой фазовый состав и оставались полупроводником n-типа, потенциал зоны проводимости каждого образца составлял -0.4 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Изменение наклона графика обусловлено двумя противодействующими факторами: спеканием частиц, что приводит к снижению их площади и емкость поверхности (увеличивает наклон прямой) и повышением удельной емкости поверхности частиц за счет образования поверхностных дефектов (снижает наклон прямой). Для большинства образцов наблюдалось снижения наклона, что подтверждает образование поверхностных дефектов на поверхности катализатора. При этом емкость образца, обработанного в вакууме при 350 °С, практически не изменяется, что может быть вызвано спеканием частиц.

Условия прокаливания оказали заметное влияние на распределение и количество продуктов фототермовосстановления CO₂. Эксперименты проводили в проточном реакторе объемом 100 мл, в который подавали смесь газов, состоящую из 20% CO₂ и 80% H₂, со скоростью 10 мл/мин. В качестве источника освещения использовалась ксеноновая лампа (Xe), а реактор термостатировался при 50–200 °С. При увеличении температуры прокаливания в инертной атмосфере количество монооксида углерода, полученного по целевой реакции, практически не менялось, в то время как прокаливание в вакууме привело к снижению количества СО как при 300 °С, так и при 350 °С (Рис. 2а). При этом наибольшая концентрация образовавшегося метана наблюдалась для образца, полученного

прокаливанием в вакууме при 300 °С (Рис. 26). Значительное увеличение концентрации продуктов (в значимой степени для монооксида углерода) при 200 °С связано с протеканием побочных процессов в самом реакторе.

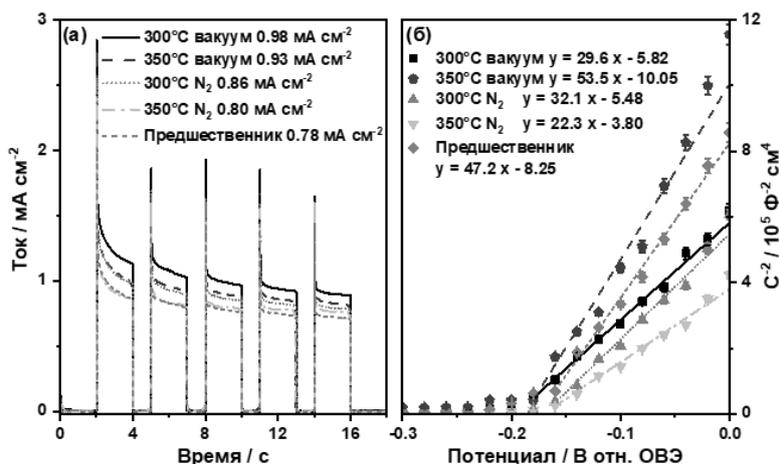


Рис.1. Зависимость фототока для образцов от условий их прокаливания (а) и графики Мотта-Шоттки для катализаторов, полученных при разных условиях прокаливания (б)

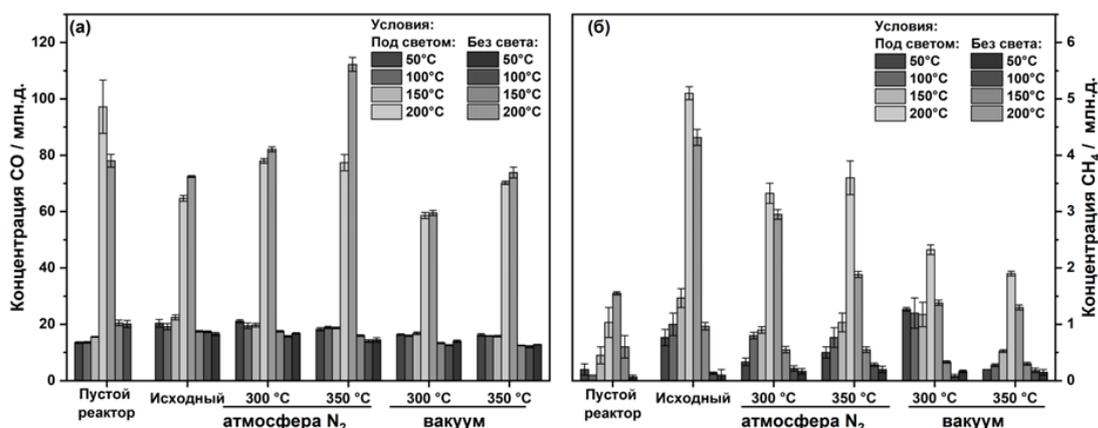


Рис.1. Зависимость концентраций СО (а) и метана (б) от освещения, температуры и условий прокаливания

Полученные результаты позволят подробнее раскрыть механизм фототермокаталитического действия оксисульфида висмута и проиллюстрировать важность контроля состава и свойств поверхности фотокатализаторов.

1. Jiang L., Li J., Li Y., Wu X., Zhang G. Promoted charge separation from nickel intervening in $[Bi_2O_2]^{2+}$ layers of Bi_2O_2S crystals for enhanced photocatalytic CO_2 conversion // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021. Vol. 294. P. 120249.
2. Lyulyukin M., Kovalevskiy N., Prosvirin I., Selishchev D., Kozlov D. Thermo-photoactivity of pristine and modified titania photocatalysts under UV and blue light // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2022. Vol. 425. P. 113675.

Исследование выполнено за счет гранта РФФ № 24-43-00182, <https://rscf.ru/project/24-43-00182/>.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $CsI:Yb^{2+}, Sm^{2+}$

Софич Д.О., Богданов А.И., Шендрик Р.Ю.

*Институт геохимии им. А.П. Виноградова, Иркутск, Россия
sofich-dmitriy@live.com*

В последние годы широко изучаются кристаллы, активированные Sm^{2+} и Yb^{2+} . Они представляют фундаментальный интерес для понимания структуры возбужденных состояний двухвалентных лантаноидов. Данные активаторы в различных кристаллических матрицах могут демонстрировать излучательные переходы между 5d и 4f оболочками в видимой области спектра, что открывает перспективы использования данных активаторов в кристаллах – сцинтилляторах и люминофорах [1, 2].

Монокристаллы $CsI:Yb^{2+}$ и $CsI:Sm^{2+}$ выращены методами Чохральского и Киропулоса.

Установлено, что при выращивании методом Чохральского примесные ионы входят в кристалл в очень малых количествах, поскольку в кристаллической решетке CsI они замещают одновалентный цезий с образованием компенсатора заряда. В выращенном таким способом кристалле было порядка 0.001 – 0.005 мол.% примесных ионов, чего, конечно, недостаточно для практических применений. Поэтому одной из задач данной работы было создание условий роста, при которых примесные ионы будут входить в кристалл в больших количествах. При выращивании кристаллов CsI:Sm²⁺ методом Киропулоса без вращения и перемещения затравки был получен образец с яркой, сине-зеленой окраской. Это свидетельствует о том, что удалось получить кристалл со значительной концентрацией самария, который демонстрирует интенсивную красную люминесценцию при возбуждении лазером 405 нм. При комнатной температуре люминесценция обусловлена 5d-4f переходами ионов самария, при охлаждении ниже 100 К наблюдаются излучательные 4f-4f переходы.

Люминесценция CsI:Yb²⁺ при комнатной температуре обусловлена спин-разрешенными и спин-запрещенными переходами 5d-4f наблюдалась при 300 К. При охлаждении наблюдаются только спин-запрещенные переходы.

Изучение локального окружения примесных ионов Yb²⁺ проводилось при помощи метода измерения тока термостимулированной деполяризации. Было показано, что в кристалле существует два типа диполей. Изучение расщепления полос в спектре 4f-4f люминесценции CsI:Sm²⁺ при охлаждении до 7 К также подтвердило наличие двух неэквивалентных типов центров свечения. Был сделан вывод о том, что в качестве компенсатора заряда примесных ионов выступают два типа катионных вакансий.

1. Radzhabov E. A., Kozlovsky V. A. Sm²⁺ spectra in lanthanum fluoride //Physics Procedia. 2015. Т. 76. С. 47-52.

2. Suta M., Wickleder C. Spin Crossover of Yb²⁺ in CsCaX₃ and CsSrX₃ (X= Cl, Br, I)–A Guideline to Novel Halide-Based Scintillators //Advanced Functional Materials. 2017. Т. 27. №. 2. С. 1602783.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-72-01097).

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ CsBGe₂O₆

Спирина Е.М.¹, Деркачева Е.С.², Южно В.А.², Ершов Д.С.²

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

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
derkachevael@gmail.com*

Материалы на основе борогерманатов известны с 70-х годов 20-го века, но подробно изучены только в последние несколько лет. Кристаллохимические особенности атомов В и Ge, а именно их возможные координационные числа (3 и 4 для В и 4, 5, 6, 8 для Ge) определяют уникальное поведение стекол на основе борогерманатов, такое как высокая термическая стабильность, прозрачность и низкая температура плавления. Как следствие, они имеют очень широкий спектр применения в волоконной оптической промышленности, в качестве сцинтилляторов, люминофоров, солнечных элементов и твердотельных лазеров. Кристаллические борогерманаты также находятся под особым вниманием, поскольку они обладают люминесцентными, ферро-, пиро- или пьезоэлектрическими и нелинейными оптическими свойствами [1].

В данной работе впервые методом твердофазного синтеза были получены образцы борогерманата цезия - CsBGe₂O₆. В качестве реактивов были использованы Cs₂CO₃, GeO₂, H₃BO₃. Температуру термообработки образцов выбирали в соответствии с данными о температуре кристаллизации CsBSi₂O₆ [2, 3], KBSi₂O₆ [4] и KBGe₂O₆ [5]. Образец после обжига при 850 °С, 26 ч. был немного подплавлен. Данные рентгенофазового анализа показали наличие небольшого рентгеноаморфного гало, однако образец однофазен (рис.1), изоструктурен CsBSi₂O₆ и по предварительным данным кристаллизуется в кубической сингонии, в пр.гр. I4-3d, параметры элементарной ячейки $a = b = c = 13.7075(1) \text{ \AA}$.

Термический анализ (ДСК и ТГ) показал, что потери массы достигают 2 мас.%, при этом наибольшие потери (до 1.5 мас.%) наблюдаются после 420 °С. Зафиксированы два экзотермических пика при 650 и 772 °С. Температура плавления по данным термического анализа данного образца составляет 875 °С.

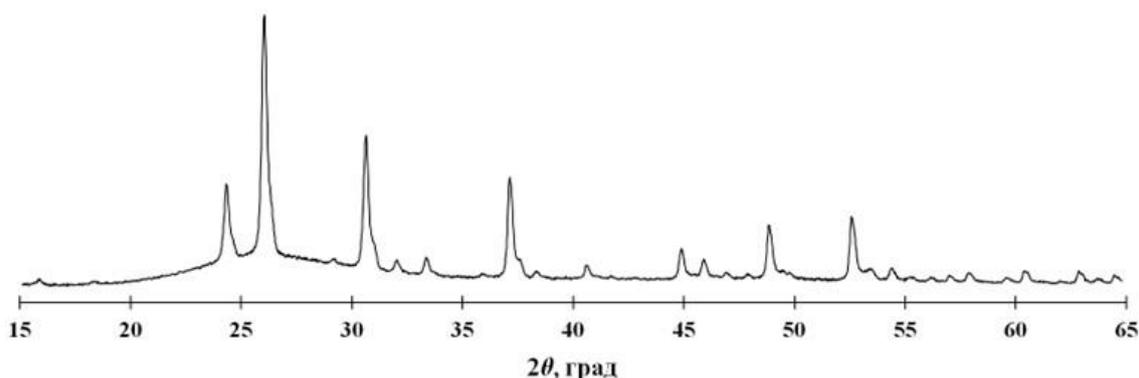


Рис. 1. Дифрактограмма образца CsBGe₂O₆, синтезированного твердофазным методом при 850°C в течение 26 ч

1. Zhang J.- H. et al. Crystal structures and second-order NLO properties of borogermanates // J. Solid State Chem. 2012. V. 195. P. 63-72.
2. Huebner, R.; Belger, A.; Meyer, D.C.; Paufler, P.; Polyakova, I.G. Crystallisation of cesium borosilicate glasses with approximate boroleucite composition // Zeitschrift fuer Kristallographie. 2002. V. 217. P. 223-232.
3. Деркачева Е.С., Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Галафунтник Л.Г., Уголков В.Л. Термическое разложение борополлуцита CsBSi₂O₆ // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38, № 6. С. 876–880.
4. Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Derkacheva E.S., Depmeier W., and Filatov S.K. Thermally induced reversible phase transformations of boroleucite, KBSi₂O₆ // Eur. J. Mineral. 2016. V. 1. P. 15-21.
5. Lin, Z.E.; Zhang, J.; Yang, G. Synthesis and structure of KBGe₂O₆: the first chiral zeotype with 7-ring channels // Inorganic Chemistry. 2003. V. 42. P. 1797-1799.

МАССИВ МИКРОРЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ПАТТЕРНОВ СМАЧИВАНИЯ ДЛЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Стародубцева К.В., Смирнов А.А., Бузыкин А.Г., Карцев Д.Д.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО,

Санкт-Петербург, Россия

starodubtseva@scamt-itmo.ru

Проведение химических реакций в растворах имеет свои преимущества и недостатки. Присутствие реагентов в одной фазе способствует увеличению скорости процесса, однако взаимодействие с растворителем оказывается дополнительным барьером. Было показано, что содержание растворителя можно снизить до 1 массового процента без разделения фаз, что приводит к увеличению скорости реакции в 10² - 10⁴ раз [1]. Еще больший эффект ускорения был отмечен в заряженных микрокаплях реакционных масс, полученных электрораспылением [2]. Предполагается, что эффект ускорения в обоих случаях связан с десольватацией реагирующих веществ, которая происходит на границе раздела микрокапель или в среде за счет испарения растворителя [2].

Применение этого явления в органическом синтезе обеспечит как миниатюризацию, так и ускорение. Тем не менее, описанные ранее методы имеют ограничения, касающиеся сбора продукта, экономичности методики и оптимизации условий реакции.

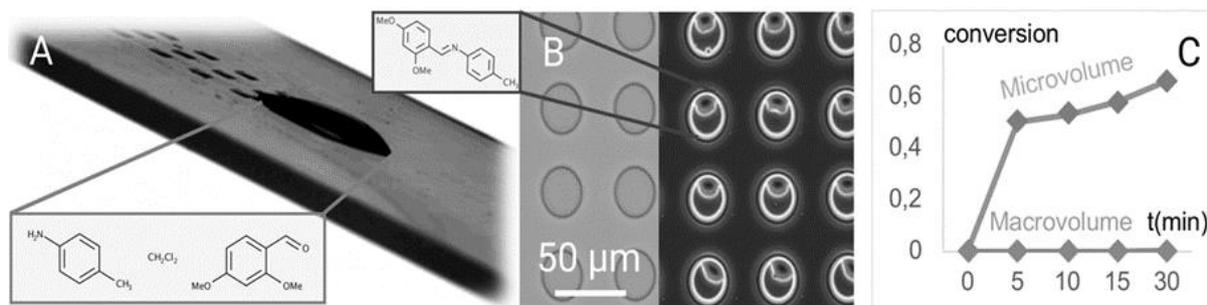


Рис. 1. А – Нанесение массива капель методом бегущей капли. В – Селективное нанесение реакционной массы. С – Скорости превращения во времени для реакций Шиффа: синий график - реактивы в CHCl₃, нанесенные на шаблон смачиваемости, оранжевый график - реакция в CDCl₃ при комнатной температуре

В данном разделе мы представляем подход к формированию массива капель реакционной массы.

Этот подход основан на использовании фотолитографии материала с омнифобными свойствами поверхности для создания шаблонов смачиваемости. Новый метод решает основные практические ограничения известных методов ускорения реакции. Он позволяет генерировать микрокапли реакционной массы без использования дополнительного оборудования путем простого смачивания шаблона (рис. 1А, Б). Кроме того, предложенный метод представляет собой удобную модель для изучения и оптимизации условий проведения реакций в пересыщенных растворах в связи с вариабельностью таких параметров эксперимента, как размер капель и растворитель.

Образование оснований Шиффа было выбрано в качестве одной из модельных реакций для дальнейшей характеристики метода, поскольку ранее оно было изучено в других методах ускорения реакций. Чтобы проверить скорость ускорения нового метода, мы сравнили кинетику реакций Шиффа, проведенных на схеме смачивания и в растворе CDCl_3 при комнатной температуре (рис. 1С). Реакционную массу (2,4-диметоксibenзальдегид 0,65 ммоль/мл и п-толуидин 1,00 ммоль/мл в хлороформе) наносили на шаблон смачиваемости с круговыми смачиваемыми областями $D = 15$ мкм, используя метод бегущей капли (рис. 1А). Полученный массив микрореакторов (рис. 1Б) выдерживали при комнатной температуре. Затем микрокапли, содержащие продукт, были собраны с шаблона с помощью CDCl_3 . Конверсия 50 % была достигнута на схеме в течение 5 минут после начала реакции (ЯМР-анализ). Интересно, что через 5 минут скорость реакции резко падала, что мы связываем с кристаллизацией реагентов. Эти наблюдения подтверждают возможность ускорения реакции на смачиваемых образцах.

Для дальнейшей характеристики нового метода мы планируем изучить зависимость скорости реакции Шиффа от размера смачиваемых областей. Также мы планируем изучить кинетику реакции в различных растворителях на паттернах.

1. Lingqi Qiu, Zhenwei Wei, Honggang Nie, R.G. Cooks. Reaction Acceleration Promoted by Partial Solvation at the Gas/Solution Interface // *ChemPlusChem*. – 2021. Т. 86, № 10. С. 1362-1365.

2. Cooks R.G., Girod M., Moyano E., Campbell D.I. Accelerated bimolecular reactions in microdroplets studied by desorption electrospray ionization mass spectrometry // *Chemical Science*. 2011. № 2. С. 501-510.

СИНТЕЗ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ПРИ 650 °С

Миронова Д.К.¹, Терентьева К.М.¹, Ершов Д.С.², Деркачева Е.С.²

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

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
derkachevael@gmail.com*

Боросиликаты щелочных металлов характеризуются повышенной термической стойкостью и стойкостью к механическим повреждениям, благодаря чему их используют в качестве источника для производства боросиликатного стекла. Коэффициент плотности у боросиликатных стекол выше, чем у силикатных, они лучше защищены от риска физических повреждений. Боросиликатные материалы имеют широкую сферу применения: изготавливается лабораторная посуда, медицинские инструменты и приборы, ёмкости для хранения и продажи различных препаратов, полупроводники, оптическая техника, элементы конструкций сложного оборудования, например, 3D-принтеров; элементы строительных конструкций. Стекла на основе V_2O_5 и SiO_2 используют в качестве матриц для иммобилизации радиоактивных отходов. Это обусловлено их высоким уровнем химической и физической стойкости, хорошим стеклообразованием, способностью и высокой производительностью включать различные химические элементы [1, 2].

В настоящей работе были синтезированы 10 образцов различных составов (табл.1) методом твердофазного синтеза из следующих реагентов: SiO_2 , H_3VO_4 и Cs_2CO_3 , смешанных в соответствующих пропорциях с учетом потерь массы при прокальвании. Образцы тщательно измельчали в ступке, высушивали при 650 °С для удаления влаги. Спрессованные таблетки в тиглях помещали в центр температурной печи, нагревали до 650 °С и выдерживали при этой температуре в течение 10-30 ч.

Табл. 1. Содержание компонентов в образцах боросиликатов

Обозначение	Номинальный состав (мол. %)		
	Cs ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂
CsB1	40	50	10
CsB2	30	50	20
CsB3	25	50	25
CsB4	20	50	30
CsB5	17	50	33
CsB6	10	40	50
CsB7	20	40	40
CsB8	30	40	30
CsB9	26	39	35
CsB10	20	30	50

При 650 °С вне зависимости от времени выдержки практически во всех образцах с содержанием 50 мол.% SiO₂ наблюдается образование Cs₂B₄SiO₉ [3] и CsB₃O₅. В образцах CSB1, CSB2 (согласно таблице) образуется фаза Cs₂(B₄O₅(OH)₄)(H₂O). С увеличением содержания B₂O₃ количество данной фазы уменьшается с 50 (CSB1) до 20 % (CSB2). Наблюдается небольшое изменение количества CsB₃O₅, при этом практически в два раза возрастает количество фазы Cs₂B₄SiO₉ – с 39 до 73 %. Хотелось бы отметить, что при 650 °С образец CSB2 был подплавлен уже после 5 часов выдержки. В образце, который соответствует стехиометрии Cs₂B₄SiO₉ при 650 °С основной фазой является Cs₂B₄SiO₉, в качестве примеси выступает борат цезия. В образцах CsB4 и CsB5 наряду с вышеуказанными соединениями кристаллизуется CsSiB₃O₇ [4]. При 650 °С наблюдалось и плавление образца CsB6, который характеризуется наименьшим количеством Cs₂O – 10 мол. %. В образцах, где количество B₂O₃ ≤ 40 мол. % начинает формироваться кварц и появляются пики неизвестной фазы.

1. Gin S. et al. Radionuclides containment in nuclear glasses: An overview//Radiochim. Acta, 2017, v. 105, no. 11, p. 927–959.
2. Ewing R.C. et al. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactivity waste//Progr. Nucl. Energy, 1995, vol. 29, no. 2, pp. 63–121.
3. Wu H. et al. Cs₂B₄SiO₉: A deep-ultraviolet nonlinear optical crystal//Angew. Chem., Int. Ed., 2013, vol. 52, p. 3490–3494.
4. Zhou Zh. et al. CsSiB₃O₇: A beryllium-free deep-ultraviolet nonlinear optical material discovered by the combination of electron diffraction and first-principles calculations, Chem. Mater., 2018, vol. 30, no. 7, pp. 2203–2207.

НОВЫЕ ФУНКЦИИ ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ: СПЕКТРАЛЬНО-СЕЛЕКТИВНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОЧЕЙ СХЕМЫ КВАНТОВОГО ВЕНТИЛЯ CNOT НА КРИСТАЛЛЕ CaF₂: Er³⁺

Тимофеева Е.Э., Попов А.В., Орловский Ю.В.

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
elena16051997@mail.ru*

Целью работы было исследование операционной схемы квантового вентиля CNOT, состоящей из набора электронных уровней ⁴S_{3/2}(1), ⁴I_{9/2}(1) и ⁴I_{15/2}(1) оптического центра (ОЦ) тетрагональной симметрии C_{4v} иона Er³⁺, а именно, измерение низкотемпературных спектров поглощения, спектров возбуждения и испускания, а также кинетики люминесценции кристаллов CaF₂: Er³⁺ при селективном лазерном возбуждении.

Бескислородные кристаллы CaF₂: x% Er³⁺ были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера во фторирующей атмосфере.

Тетрагональные ОЦ в кристалле CaF₂: Er³⁺ имеют большой статический дипольный момент. За счет сильного диполь-дипольного взаимодействия между двумя РЗ ионами соседних тетрагональных ОЦ при импульсном лазерном возбуждении первого иона меняется локальное кристаллическое поле во втором соседнем ионе и может происходить смещение его электронных уровней. Также за счет ближайших дефектов происходит неоднородное уширение линий спектров поглощения и возбуждения люминесценции. Все вышеперечисленное может приводить к штарковской блокаде, которая может быть использована для реализации ультрабыстрых наносекундных квантовых вентилях CNOT для квантовых компьютеров (КК) [1].

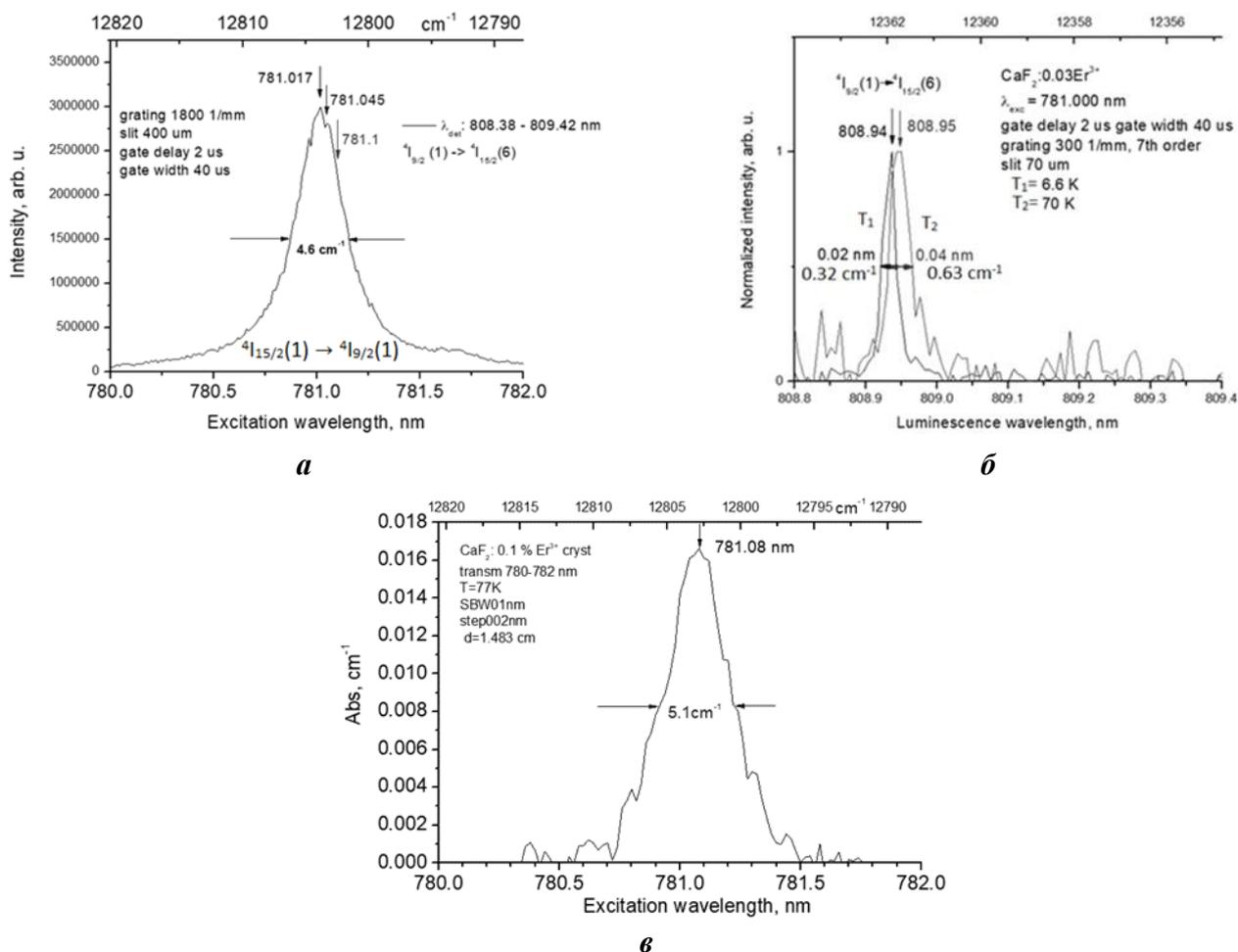


Рис. 1. а) Неселективный спектр возбуждения люминесценции тетрагонального ОЦ на переходе ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(1)$ в кристалле $\text{CaF}_2: 0.03\% \text{Er}^{3+}$ при $T = 6.6 \text{ K}$. б) Селективные спектры люминесценции на переходе ${}^4I_{9/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}(6)$ того же ОЦ, измеренные при разных температурах. в) Спектр поглощения на переходе ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(1)$ в кристалле $\text{CaF}_2: 0.1\% \text{Er}^{3+}$ при $T = 77 \text{ K}$

Установлено значительное неоднородное уширение (4.6 cm^{-1}) неселективного спектра возбуждения люминесценции иона Er^{3+} тетрагональных ОЦ в кристалле $\text{CaF}_2: 0.03\% \text{Er}^{3+}$ при $T = 6.6 \text{ K}$ на управляющем переходе CNOT ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(1)$ (Рис. 1а), что позволяет надеяться на реализацию многокубитного КК в несколько десятков кубитов [1]. Селективный спектр люминесценции, полученный при возбуждении лазером на красителе с узкой спектральной линией 0.003 nm (0.05 cm^{-1}) со спектральным разрешением 0.018 nm (0.27 cm^{-1}), имеет ширину на полувысоте 0.32 cm^{-1} (Рис. 1б). На спектре люминесценции при температуре 70 K наблюдается двукратное уширение спектра и сдвиг максимума на 0.01 nm (0.15 cm^{-1}) в длинноволновую область, что связано с увеличением электрон-фононного взаимодействия в результате нагрева кристалла. Спектр поглощения на том же переходе в кристалле $\text{CaF}_2: 0.1\% \text{Er}^{3+}$ при $T = 77 \text{ K}$ уширяется до 5.1 cm^{-1} (Рис. 1в).

Была измерена кинетика люминесценции со штарковского уровня ${}^4I_{9/2}(1)$ для концентрационной серии кристаллов $\text{CaF}_2: x\% \text{Er}^{3+}$ ($x = 0.03 - 0.3\% \text{Er}^{3+}$) при $T = 6.6 \text{ K}$ и определено его время жизни $\tau = 7.4 \pm 0.1 \text{ мкс}$ (Рис. 2), связанное со скоростью многофононной релаксации [2]. Фактически полученное время жизни — это предел сверху значения времени декогеренции T_2 , определяющее максимальный интервал времени для квантовых вычислений.

Для подтверждения возбуждения именно тетрагонального ОЦ в кристалле $\text{CaF}_2: 0.03\% \text{Er}^{3+}$ при $T = 77 \text{ K}$ был снят спектр люминесценции на его идентифицированных в работе [3] переходах с уровня ${}^4S_{3/2}(1)$ в результате селективного апконверсионного возбуждения на переходе ${}^4I_{15/2}(1) \rightarrow {}^4I_{9/2}(1)$ с поглощением второго фотона из возбужденного состояния. В максимуме спектра люминесценции на переходе ${}^4S_{3/2}(1) \rightarrow {}^4I_{15/2}(5)$ была измерена кинетика затухания люминесценции штарковского уровня ${}^4S_{3/2}(1)$. Полученное время жизни 1516 мкс совпадает со значением, измеренным при концентрации иона Er^{3+} равной $0.01 \text{ мол.}\%$ ($\tau = 1524 \text{ мкс}$) [3].

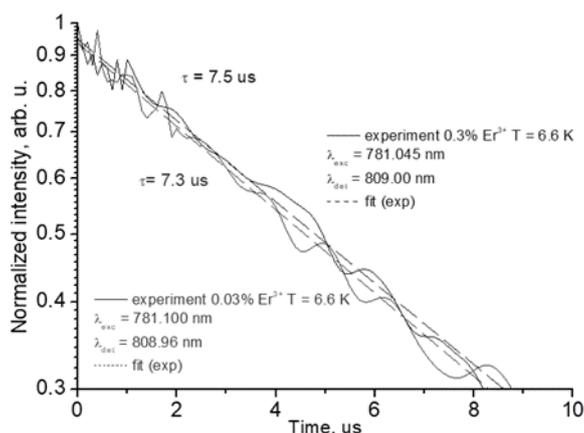


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции для кристаллов CaF₂: 0.03% Er³⁺ и CaF₂: 0.3% Er³⁺ при T = 6.6 K

1. Hizhnyakov V., Boltrushko V., Kaasik H., Orlovskii Yu. Rare earth ions doped mixed crystals for fast quantum computers with optical frequency qubits // Optics Communications. 2021. V.485. 126693.

2.Orlovskii Yu. V., Basiev T. T., Pukhov K. K., et. al. Multiphonon relaxation of mid-IR transitions of rare-earth ions in the crystals with fluorite structure // Journal of Luminescence. 2001. V. 94/95. p. 791-795.

3. Tallant D.R., Moore D.S., Wright J.C. Defect equilibria in fluorite structure crystals // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. p. 2897-2097.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Долгову Л. За помощь в проведении исследований.

КЕРАМИКА MgAl₂O₄ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЛАЗМЕННОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улмасов А.Б.

Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия

akhrorbek001@mail.ru

На сегодняшний день огнеупорные материалы — это особый класс материалов, используемых для обеспечения теплоизоляции лабораторных, промышленных, доменных печей, сталелитейных ковшей при рабочих температурах выше 1500 °С [1, 2]. Алюмо-магнезиальная шпинель MgAl₂O₄ занимает важное место среди оксидных огнеупорных материалов. MgAl₂O₄ представляющие собой двойное оксидное соединение на основе Al₂O₃ и MgO со структурой кубической сингониевой кристаллической решетки. MgAl₂O₄ является наиболее распространенным соединением шпинели в природе и широко используется в металлургии [6]. Целью работы является произвести оценку спекаемости продуктов плазменного плавления при температурах 1400-1550 °С и оценить механические характеристики керамики.

Для проведения экспериментальных исследование использовались продукты плазменного плавления состав и методика получения которых описана в работе [7]. Продукты плазменного плавления подвергались измельчению до фракции менее 71 мкм. Обжиг консолидированных образцов производился в электропечи при температурах 1400 – 1550 °С (шаг 50 °С, выдержка 2 ч). На рис. 1 представлены зависимости твердости по Виккерсу (*a*) и модуля Юнга (*б*) от температуры обжига. Установлено, что медианные значения твердости по Виккерсу лежат в диапазоне от 740 до 950 кгс/мм², а модуль Юнга от 85 до 195 МПа. Разница составляет 50 и 35 %. Таким образом, полученные результаты показали, что с повышением температуры наблюдается повышения твердость и упругость на ~37 %.

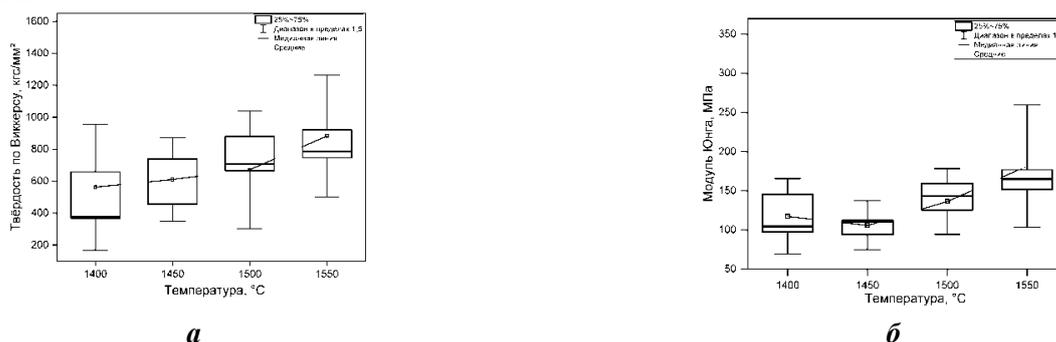


Рис. 1 Зависимость твердость по Виккерсу (*a*) и модуль Юнга (*б*) от температуры обжига 1400-1550 °С

1. Falsetti L.O.Z., et al. Development of porous refractory ceramic plugs: Will the next generation be 3D printed // *Ceram. Int.* V. 47. 2021. P. 26350-26356.
2. Effect of Al₂O₃ addition on properties of non-sintered SiC–Si₃N₄ composite refractory materials / Jian Chen, Kai Chen, Yan-Gai Liu, Zhao-Hui Huang, Ming-Hao Fang, Jun-Tong Huang // *Int. J. Refract. Hard Mat.* V. 46, 2014, P. 6-11.
3. Xinming Ren, Fabrication of energy-saving MgO with large grain size and low thermal conductivity: Towards a new type of magnesia for high-temperature furnaces // *Constr. Build. Mater.* V. 342. 2022. 128097.
4. Shekhovtsov V.V. et al. Synthesis of MgAl₂O₄ Spinel in a Thermal Plasma//*Inorg. Mater.* 2023. V. 59, No. 8. P. 851-857.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИКОНИЯ

Уткин Д.А., Оболкина Т.О.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

dimaytkin@bk.ru

Керамические материалы на основе диоксида циркония исследуются достаточно продолжительное время и в последние годы наращивается их применение в различных областях. Они используются в качестве конструкционных, функциональных и медицинских материалов, поскольку обладают высокой прочностью, износостойкостью, низкой химической активностью и биоинертностью.

Одним из таких материалов является керамика на основе системы ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃. Для получения изделий из нее необходимо применять высокотемпературный обжиг, что обуславливает интерес к поиску методов модификации состава и структуры этого материала с целью снижения температуры обжига без потери его уникальных технологических характеристик.

Исследование направлено на изучение совместного влияния механоактивации и введения комплексной добавки на основе ZnO-Na₂SiO₃, в процессе изготовления порошкового материала, на его свойства и температуру обжига. Такое решение должно позволить получать изделия при меньшей температуре, а также способствовать сохранению мелкодисперсной структуры материала и его прочностных характеристик [1, 2].

Цель работы заключается в получении керамического материала ZrO₂ (стабилизированного 2,5 мол.% Y₂O₃) – 5 масс.% Al₂O₃ (2,5Y-TZP-5Al₂O₃) и исследовании влияния механоактивации, способов введения комплексной добавки на основе ZnO-Na₂SiO₃, величины ее содержания и соотношения компонентов на фазовый состав, температуру обжига, микроструктуру и физико-механические свойства материала.

Порошкообразные материалы, состава ZrO₂ (стабилизированного 2,5 мол.% Y₂O₃) – 5 масс.% Al₂O₃ (2,5Y-TZP-5Al₂O₃), были синтезированы методом химического соосаждения из водного раствора солей [3]. Полученные порошки подвергались механоактивации в планетарной мельнице при различных режимах. Комплексная добавка на основе ZnO-Na₂SiO₃ вводилась в измельченный порошок в количестве от 3 до 7 масс. %, с различным соотношением ZnO к Na₂SiO₃, методами помола в среде спирта, сухого помола, а также через раствор.

Для анализа синтезированных материалов и образцов, изготовленных из них, были проведены следующие исследования: рентгенофазового анализа (РФА), площади удельной поверхности методом Бруннауэра-Эммета-Тэллера (БЭТ), микроструктуры методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), открытой пористости методом гидростатического взвешивания, прочности при трехточечном изгибе и микротвердости методом Виккерса.

Проведение исследования позволило установить, что введение в материал, состава 2,5Y-TZP-5Al₂O₃, комплексной добавки на основе ZnO-Na₂SiO₃, с совместным применением механоактивации, позволяет снизить температуру обжига изделий до 1350°C без потери их прочностных характеристик. Наиболее оптимальный результат был получен при введении добавки методом помола в среде спирта в количестве 7 масс. % с соотношением компонентов 1:2 (ZnO к Na₂SiO₃). Полученный материал характеризовался значениями прочности при изгибе 555 МПа, микротвердости 8,3 ГПа и открытой пористости 0,3%.

1. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть: учеб.

пособие // Под ред. Бакунова В.С., Министерство образования и науки РФ, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2007. 584 с.

2. Johannes M., Schneider J., Processing of nanostructured zirconia composite ceramics with high aging resistance // Advances in the Field of Nanostructured Ceramic Composites. 2012. V. 3. № 3. pp. 151-158.

3. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. Л.: Химия. 1980. 280 с.

Автор выражает глубокую благодарность м.н.с. Оболкиной Т.О., к.т.н. Хайрутдиновой Д.Р., к.т.н. Гольдберг М.А., к.т.н. Смирнову С.В., м.н.с. Донской Н.О., к.т.н. Егорову А.А., к.х.н. Коновалову А.А.

ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ОГРАНИЧЕННОЙ ПЛОТНОСТИ И МОДЕЛЬ ХАББАРДА ДЛЯ ОПИСАНИЯ МАГНЕТИЗМА В СЛУЧАЕ $YBaCo_4O_7$

Тантардини К.^{1,2}, Фазылбекова Д.Э.², Левченко С.В.³, Новиков И.С.^{3,4,5}

¹Университет Райса, Хьюстон, Техас, США

²Институт химии твердого тела и механохимии, Новосибирск, Россия

³Сколковский институт науки и технологий, Инновационный центр «Сколково», Москва, Россия

⁴Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

⁵Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва, Россия

darina@solid.nsc.ru

Магнетизм в кристаллических структурах возникает из-за выравнивания атомных магнитных моментов (S_i) электронов внутри атомов. Эти магнитные моменты взаимодействуют друг с другом посредством обменных взаимодействий, что приводит к различным магнитным упорядочениям, таким как ферромагнетизм или антиферромагнетизм для самого простого случая коллинеарного магнетизма. Модель Гейзенберга – это фундаментальное уравнение, используемое для описания энергии, связанной с этими взаимодействиями между соседними атомными спинами:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j,$$

где H – полная магнитная энергия системы, J – константа обменного взаимодействия.

Уравнение Гейзенберга описывает магнетизм как локальный эффект, полностью зависящий от распределения спиновой плотности. Такое локальное описание частично теряется в наиболее используемой вычислительной модели для описания сильно коррелированных материалов, которые обычно являются магнетиками, включающими кулоновские U и обменные J взаимодействия в рамках теории функционала плотности (DFT). LDA+ U + J добавляет член Хаббарда U для лучшего учета отталкивания электронов в локализованных орбиталях и J для рассмотрения обменных взаимодействий между электронами, что близко соответствует обменной константе в модели Гейзенберга.

$$H_{LDA+U} = H_{LDA} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i\sigma}(n_{i\sigma} - 1) - J \sum_i S_i^2,$$

H_{LDA+U} – полная энергия с поправкой LDA+ U , $n_{i\sigma}$ – число заполнения электронов со спином σ на узле i .

Параметры, полученные из расчетов LDA+ U + J , используются для вывода константы обменного взаимодействия J в модели Гейзенберга, тем самым устраняя разрыв между электронной структурой и магнитными свойствами на атомном уровне. Здесь исследовалась потеря локального эффекта из-за модели LDA+ U + J и показано, как этот разрыв с моделью Гейзенберга может быть заполнен с помощью модели с DFT, учитывая преимущества и недостатки обеих моделей.

Среди соединений переходных металлов $YBaCo_4O_7$ (Y114) выделяется благодаря своему ферримагнитному поведению при низких температурах в сочетании с искажениями, возникающими из-за диспропорционирования заряда на ионах Co, которые глубоко влияют на его магнитные свойства. В этой статье исследуются структурные и магнитные сложности кристалла Y114. Исторически исследования таких соединений в значительной степени опирались на вычислительное моделирование с использованием теории функционала плотности (DFT) с поправкой на локальное кулоновское взаимодействие (DFT+ U), основанной на модели Хаббарда, и иногда с включением обменного взаимодействия Хунда (DFT+ U + J).

Параметры U и J были фитированы путем сравнения вычисленных постоянных решетки с параметрами из эксперимента по нейтронной дифракции на Y114 [1]. Окончательные отклонения от экспериментальных значений постоянных решетки a и c составили $-0,27\%$ и $0,34\%$, соответственно, полученные при $U = 8$ эВ для Co^{2+} , $U = 6$ эВ для Co^{3+} и $J = 0,1$ эВ как для Co^{2+} , так и для Co^{3+} с немного отличающейся тетраэдрической координацией. сDFT основанная на самосогласованном потенциале с функционалом LSDA без SOC использовалась для самосогласованной оптимизации магнитных моментов для ранее оптимизированной ферромагнитной структуры с моделью Хаббарда, ограничивающей заряд атомов кобальта до $+3$ и $+2$ для соответствующих координаций, а магнитные моменты Y, Ba и O - до нуля. Отсечка кинетической энергии PW была установлена на уровне 50 Ha с $6 \times 6 \times 3$ Г-центрированной сеткой k -точек. Сходимость достигалась, когда силы были ниже $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ha/Bohr}$. Для оптимизации геометрии с LDA+ $U+J$ был использован Quantum Espresso v.7.2, в то время как вычисления сDFT выполнялись с использованием кода ABINIT.

Магнитные моменты LSDA+ $U+J$ составляют $2,41 \mu\text{B}$ для Co^{2+} и $-2,53 \mu\text{B}$ для Co^{3+} . Экспериментальные значения магнитных моментов, выведенные из измерения обратной магнитной восприимчивости в рентгеновской порошковой дифракции при 2 K [2], составляют $-3,49(8) \mu\text{B}$ для Co^{3+} и $2,19(4) \mu\text{B}$ для Co^{2+} . Экспериментальный магнитный момент Co^{2+} еще дальше от ожидаемого высокоспинового момента $3 \mu\text{B}$, чем LSDA+ $U+J$, и попадает между высокоспиновым и низкоспиновым значением ($1 \mu\text{B}$) для свободного иона Co^{2+} . сDFT дает магнитные моменты $-3,30 \mu\text{B}$ для Co^{3+} и $2,00 \mu\text{B}$ для Co^{2+} , что гораздо ближе к экспериментальным значениям [3], чем LSDA+ $U+J$.

Эти различия между LSDA+ $U+J$ и сDFT дополнительно исследуются путем изучения прогнозируемой плотности состояний (pDOS). В отличие от LSDA+ $U+J$, который демонстрирует состояния с преобладанием спина с преобладающим характером O $2p$ на уровне и вблизи энергии Ферми, сDFT pDOS в целом демонстрирует более острые пики, указывающие на локализацию состояний, а состояния вокруг уровня Ферми являются состояниями с преобладанием спина с преобладающим характером $\text{Co}^{2+} 3d$. Меньший вклад состояний O $2p$ вокруг уровня Ферми в случае сDFT можно объяснить ограничением, направляющим магнитные моменты на немагнитных ионах в кристалле к нулю.

Результаты сDFT подтверждают значение магнитного момента ионов Co^{2+} , близкое к $2 \mu\text{B}$, что находится точно между высокоспиновыми и низкоспиновыми состояниями изолированного иона Co^{3+} . Эта связь также может объяснить динамическое перераспределение заряда $+2/+3$ в решетке Co и возникающее искажение кислородных тетраэдров, что затрудняет его обнаружение в экспериментах. Наши результаты показывают, что сDFT дает магнитные моменты для ионов Co, которые гораздо ближе соответствуют экспериментальным значениям по сравнению с моделью Хаббарда с параметрами U и J , скорректированными для соответствия экспериментальным постоянным решетки. сDFT позволяет точно предсказывать магнитные свойства, рассматривая состояния окисления магнитных ионов как четко определенные параметры. Эта работа не только углубляет наше понимание магнитных взаимодействий в Y114, но и закладывает основу для будущих исследований магнитных материалов [3].

1. Valldor M., Andersson M. The structure of the new compound YBaCo₄O₇ with a magnetic feature//Solid State Sci.4 (7) (2002) 923–931.

2. Chapon L. et al. Competing magnetic interactions in the extended Kagomé system YBaCo₄O₇//Phys. Rev. B 74 (17) (2006) 172401.

3. Tantardini Ch. et al. Quantum modelling of magnetism in strongly correlated materials: Evaluating constrained DFT and the Hubbard model for Y114 // Computational Materials Science. 2025. Vol. 246. Art. 113465.

*Работа выполнена в рамках госзадания ИХТТМ СО РАН (проект № 121032500059-4)
и при поддержке РФФ (грант № 22-73-10206).*

*Автор выражает благодарность проф., д.ф.-м.н. А. Г. Квашину за помощь
в интерпретации полученных результатов.*

**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ
Pr₂O₃ – SrO – Ni(Co)O В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Фарафонов Н.В.^{1,2}, Калинина М.В.¹, Мякин С.В.²

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
nikolayfarafonov23@gmail.com

В настоящее время все больше отмечается необходимость развития альтернативной, водородной энергетики, что связано с возрастающим спросом на энергетические ресурсы, истощением ископаемых видов топлива и ухудшением экологической обстановки во всем мире. 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.

Для создания современных среднетемпературных ТОТЭ и решения проблемы их энергоэффективности и экономической конкурентоспособности необходима разработка новых электродных материалов, функционирующих при пониженных рабочих температурах (< 700 °С).

Целью данной работы является синтез методом совместной кристаллизации солей и исследование физико-химических свойств керамических катодных материалов с развитой пористой структурой и высокой смешанной электропроводностью в системах Pr₂O₃ – SrO–Co(Ni)O в качестве компонентов современных энергоэффективных среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (СТТОТЭ).

Получение керамики из синтезированных нанопорошков-прекурсоров осуществляли методом холодного статического прессования при давлении 100 МПа с последующим спеканием при 1200°С. Для создания поровой структуры в керамике заданного состава в нанопорошки, полученные при 900 °С, добавляли порообразующую добавку (10 % водный раствор поливинилового спирта – ПВС) в количестве 5,10 % сверх основной массы шихты.

В результате рентгенофазового анализа показано, что кобальтиты и никелаты всех исследованных составов (обжиг 1300°С) обладают орторомбической структурой типа перовскита с параметрами решетки a=3,31Å, b=11,9 Å, c=5,11 Å, V = 201,5 Å³ и ОКР=60-65 нм.

По результатам измерения удельной электропроводности синтезированных керамических образцов выявлено, что наибольшие значения удельной электропроводности имеют твердые растворы (с добавками 5 мас. % ПВС и 5 масс % Al(OH)₃) в системе Pr₂O₃ - SrO– Ni₂O₃. Они обладают смешанной электронно-ионной проводимостью, $\sigma_{700^{\circ}\text{C}} = 0,45 \cdot 10^{-1}$ См/см с числами переноса $t_e = 0,92-0,98$, $t_i = 0,08-0,02$. По своим свойствам полученные материалы перспективны в качестве катодов СТТОТЭ.

*Работа выполнена в рамках Госзадания НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС
(номер госрегистрации темы 0081-2022-0007).*

СТЕКЛОПОЛНЕННЫЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ ТРУБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Фенько М.А., Калугина Е.В.

МИРЭА – Российский технологический университет,

Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

mishfen@yandex.ru

Одной из главных целей современной полимерной трубной промышленности является разработка труб с новым комплексом свойств, в частности, устойчивых к термическим воздействиям. Кроме того, полимерные композиции для изготовления этих труб должны иметь достаточную технологичность при производстве [1]. В тех случаях, когда трубы эксплуатируются на открытом воздухе, смена времён года и перепады ночных и дневных температур приводят к изменению линейных размеров трубопровода. Особенно это критично при монтаже труб на опорах, т.к. приводит

к их провисанию и деформации. Покрытие труб стеклонаполненными композициями на основе полиэтилена позволяет повысить жёсткость и прочность трубопровода, а также уменьшить температурную деформацию покрывного слоя и труб в целом за счет снижения коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) [2].

С этой целью было проведено исследование влияния концентрации стекловолокна на физико-механические характеристики изготовленных ПКМ. В работе использовались стеклонаполненная композиция ПЭВП марки «Армлен ПЭ СВ20-1К-901» (НПП «ПОЛИПЛАСТИК», Россия) и ПЭВП марки «РЕ6РР-32» (ООО «Ставролен», Россия) в соотношениях 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 % масс. соответственно.

Исследование показало, что с увеличением концентрации стекловолокна в полиэтиленовой матрице до 20 % масс. прочность при растяжении ($\sigma_{рт}$, МПа) возрастает в 2 раза, модуль упругости (E , МПа) возрастает в 5 раз, относительное удлинение при растяжении ($\epsilon_{рт}$, %) снижается в 2 раза (Все результаты соответствуют растяжению вдоль ориентации волокон). Модуль упругости при изгибе (E_f , МПа) возрастает в 4 раза. КЛТР, 1/К вдоль литьевого образца снижается в 10 раз. Все изменения указаны относительно физико-механических характеристик ПЭВП марки «РЕ6РР-32»: $\sigma_{рт} = 25,3$ МПа; $E = 650$ МПа; $\epsilon_{рт} = 13$ %; $E_f = 670$ МПа; КЛТР = $316 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Физико-механические характеристики стеклонаполненной композиции ПЭВП «Армлен ПЭ СВ20-1К-901»: $\sigma_{рт} = 50,2$ МПа; $E = 3275$ МПа; $\epsilon_{рт} = 6,6$ %; $E_f = 2920$ МПа; КЛТР = $30,9 \cdot 10^{-6}$ 1/К.

Из полученных результатов видно, что покрытие стеклонаполненной композицией на основе полиэтилена может существенно повысить жёсткость и прочность трубы, а также снизить её термическое расширение, что позволит повысить долговечность и технологичность трубопроводной системы при монтаже и эксплуатации.

1. Зубаиров Т.А. и др. Использование труб из полимерных материалов для сбора и транспорта газа на промыслах и в газовых сетях России // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2014. №. 3. С. 9-12.

2. Гусев Д., Бутринов Е. К вопросу о мерах по борьбе с температурной деформацией полиэтиленовых трубопроводов // Полимерные трубы. 2009. №. 4. С. 52-56.

МОДИФИКАЦИЯ ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКОЙ ЭПОКСИДНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Фролова А.А.^{1,2}, Голубева Н.К.¹, Евдокимова Е.Н.¹

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия,
franastasia17@mail.ru

Для эффективной защиты от коррозии различных материалов используются защитные покрытия. Эпоксидные покрытия обеспечивают удобную и экономичную защиту от коррозии поверхности металла. Однако недостатком таких покрытий является образование различного рода дефектов, которые формируются в процессе отверждения, что приводит к ухудшению стойкости к коррозии. Для повышения антикоррозионных свойств существует несколько подходов, одним из которых является модификация исходной полимерной матрицы покрытий [1].

Целью настоящего исследования заключалась в разработке антикоррозионных покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы (ST-3000), модифицированной полиметилметоксисилесеквиоксаном (PMSS).

В данном исследовании была использована циклоалифатическая эпоксидная смола, так как она обладает низкой вязкостью и устойчивостью к УФ-излучению по сравнению с эпоксидно-диановыми смолами.

Синтез осуществлялся за счет взаимодействия циклоалифатической эпоксидной смолы марки ST-3000 с кремнийорганическим лаком PMSS в следующих массовых соотношениях: 75:25, 70:30, 80:20, 90:10 и 95:5. Синтез осуществлялся в две стадии. На первой стадии эпоксидную смолу грели при 80°C в течение 1 часа. Затем добавляли аминопропилтриэтоксисилан (APTES) при постоянном перемешивании. В конце вводили PMSS и выдерживали смесь при 30°C в течение 40 минут. На второй стадии синтеза отгоняли метиловый спирт (CH₃OH) при пониженном давлении. На рисунке 1

представлена схема синтеза связующего.

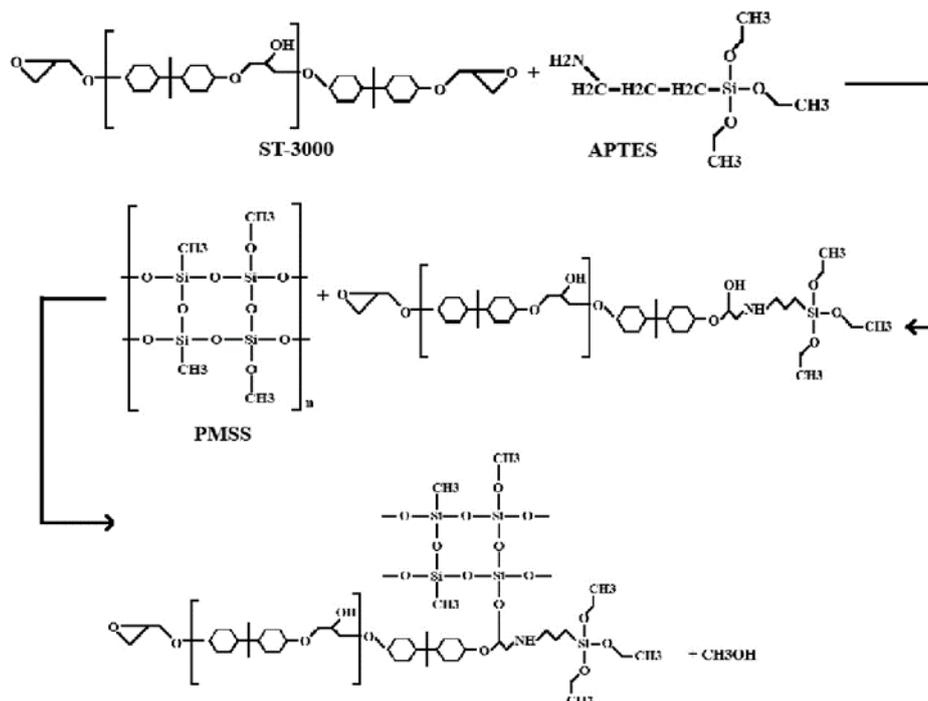


Рис. 1. Схема синтеза связующего

Полученные связующие наносили на предметные стекла, предварительно смешав с отвердителями. После отверждения покрытий при комнатной температуре были проведены испытания на твердость покрытий и измерен угол краевого смачивания для оценки гидрофобных или гидрофильных свойств образцов. Покрытия показали хорошие значения твердости – больше 0,5 усл.ед. Было обнаружено, что модификация повышает показатель краевого угла смачивания покрытий по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой (71°) у составов 75:25, 70:30, 80:20, 90:10 и 95:5 показатель краевого угла смачивания варьировался от 82° до 84°.

Для дальнейших изучений физико-механических и антикоррозионных свойств был выбран состав 90:10. На основе данного состава была разработана композиция. В качестве наполнителей были также использованы слюда-мусковит (35 %) и TiO₂ (5%). Массовый процент связующего составил 60%.

В настоящий момент исследуются физико-механические свойства разработанных составов. В дальнейшем планируется изучить антикоррозионные и противообрастающие свойства наиболее перспективных составов в условиях тропического климата.

1. Rongcao Yu, et al. Hydrophobic and chemically bonded BNNSs@PDA/ODA nanosheets to enhance the protective properties of silicone-epoxy coatings on 2024 Al-alloy [Электронный ресурс] // Название сайта: [ScienceDirect]. [2024]. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2452213924002870>.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ОКСИДА ТИТАНА-КРЕМНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Ханов М.Е., Тарасова Н.М., Воробьев Д.В., Большаков О.И.
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия
khanovme@susu.ru

Поливинилхлорид широко используется в производстве игрушек, электрооборудования, предметов домашнего обихода, различных покрытий и т.д. Физические и механические свойства полимерного материала могут сильно варьироваться в зависимости от типа и количества применяемого пластификатора. Традиционными и наиболее доступными пластификаторами являются эфиры фталевой кислоты, более 85% мирового рынка пластификаторов представлено соединениями этого типа [1]. Тем не менее, его применение является причиной многих заболеваний из-за

способности легко мигрировать из полимерного композита. Эти факты приводят к необходимости контроля уровня содержания фталатов [2]. Перспективной альтернативой, как представляется, являются недавно разработанные экологически чистые пластификаторы: адипаты, себацинаты и сукцинаты, получаемые этерификацией соответствующих двухосновных кислот спиртами C4-C10. Как правило, эта реакция катализируется относительно доступными сильными кислотами (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄, TsOH), тем ни менее, их применение сопряжено с рядом трудностей: выделения продуктов реакции и утилизации кислот-катализаторов [3].

С целью разработки наиболее эффективного, экологичного и удобного в обращении гетерогенного катализатора этерификации получена серия образцов двойного оксида (TiO₂ × SiO₂) с разным мольным содержанием оксидов титана и кремния. Показано, что активация поверхности смешанного оксида титана - кремния хлористым тиоилом существенно повышает его каталитическую активность. Наилучшие результаты этерификации получены с активированным катализатором с мольной долей оксида титана 60%. Выход диоктиладипината после 3 часов проведения реакции с четырехкратным избытком октанола по отношению к адипиновой кислоте при 100 °С повышается в восемь раз по сравнению с неактивированным образцом.

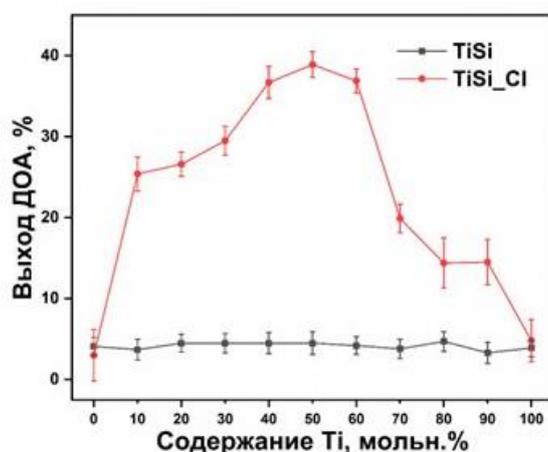


Рис. 1. Зависимость выхода реакции этерификации от содержания Ti (%мольн.) в двойном оксиде

1. Godwin A.D. Plasticizers. In Appl. Plast. Eng. Handb., 2nd ed., 2017, 533– 553.
2. Kim S. et al. Contamination and historical trends of legacy and emerging plasticizers in sediment from highly industrialized bays of Korea. Sci Total Environ. 2021, 765:142751.
3. Elsiwi B.M. et al. A fully renewable, effective, and highly biodegradable plasticizer: di-n-heptyl succinate. ACS Sustainable Chem. Eng., 2020, 8, 12409–12418

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (распоряжение Правительства Российской Федерации FENU-2024-0005).

ВЛИЯНИЕ ГИДРОГЕЛЯ БИОПАТИТА НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ МЕЗЕНХИМНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК

Хвостова Е.Д., Александрова С.А., Нащёкина Ю.А.

Биоматериалы на основе гидрокситапатита активно исследуются с целью их использования для создания искусственного аналога материала костной ткани. Направления современных разработок посвящены созданию такой формы материала, которая бы позволила ему частично резорбироваться с нужной скоростью и активировать остеогенез. В Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси группой авторов (рук. Крутько В.И.) был разработан нанокристаллический гидрокситапатит в виде гидрогеля (гидрогель биоапатита, ГБ), обладающий высокой химической и биологической активностью. В экспериментах на животных было обнаружено, что ГБ встраивается в поврежденную костную ткань и эффективно стимулирует процессы костной регенерации. Как известно, мезенхимные стволовые клетки (МСК) костного мозга принимают активное участие в репарации поврежденной костной ткани разными способами - как выработкой активных молекул, так и путем дифференцировки в остеогенном направлении. Поэтому нами была поставлена цель: определить влияние гидрогеля биоапатита на мезенхимные стволовые клетки в экспериментах *in vitro*. В задачи

исследования входило изучение клеточной морфологии и их метаболической активности под действием растворимой фракции ГБ.

Для исследования готовили «модельную среду» путем добавления к озонированному порошку ГБ питательной среды и последующей инкубации при 37 °С в течение 1 сут. В качестве тест-систем использовали клеточные культуры: FetMSC (МСК костного мозга эмбриона человека) MSCWJ-1 (МСК пупочного канатика человека) и DF-1 (МСК дермы человека) из ЦКП «Коллекции культур клеток позвоночных» (Институт цитологии РАН, г. Санкт-Петербург). Клетки высевали в 96-луночные планшеты в количестве 10 тыс. клеток на лунку в питательную среду и культивировали при 37°С в CO₂-инкубаторе в атмосфере 5% CO₂ до формирования субконфлюэнтного монослоя, после чего заменяли на модельную среду с ГБ. Далее осуществляли инкубирование клеток в течении 1 и 2 сут. Контролем являлись клетки, инкубировавшиеся в стандартной питательной среде.

Оценивали жизнеспособность клеток по их метаболической активности и морфологии с использованием МТТ-теста и метода световой микроскопии в процессе прижизненного наблюдения. После проведения МТТ-теста определяли оптическую плотность на иммунохимическом анализаторе *Varioskan™ LUX (ThermoFisher™)* на длине волны 570 нм. Статистическую значимость данных определяли с помощью U-критерия Манна-Уитни и программы GraphPad Prism 9.0. Различия считали достоверными при $p < 0,05$. Практически все клетки на обоих сроках показывали высокую метаболическую активность, сравнимую с контролем. Исключением оказалась клеточная линия MSCWJ-1, метаболическая активность которой была снижена до 68% ($p=0,02$) на вторые сутки инкубации. Результаты морфологического наблюдения, проведенного с использованием инвертированного микроскопа Nikon Eclipse TS100 (Nikon Corporation, Япония), согласовывались с результатами МТТ-теста. В опытах на всех клеточных линиях были выявлены прикрепленные клетки с характерной фибробластоподобной морфологией.

Проведенное исследование показало отсутствие цитотоксичности растворимой фракции гидрогеля биоапатита в экспериментах по отношению к клеткам линий FetMSC, MSCWJ-1, DF-1, что свидетельствует о хорошей биосовместимости материала (по отношению к клеткам) и перспективности для создания материалов для восстановления костной ткани, которые не только не будут отторгаться организмом, но и постепенно становится его частью.

АЭРОГЕЛИ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$: ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ДОПИРОВАНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Хвощевская Д.А.^{1,2}, Веселова В.О.¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

khvoshchevskayaDA@my.msu.ru

Нанодисперсный оксид германия является уникальным материалом, который находит применение в фотокатализе, биомедицине, а также в оптических устройствах [1]. Однако ряд применений требует создание не просто ультрадисперсного, но и высокопористого материала. Такая высокая пористость по определению характерна для аэрогелей. На данный момент в литературе описаны единичные попытки получить аэрогелей на основе GeO₂ путем гидролиза алкоксидов германия, которые, однако, требуют особых условий работы, а также имеют высокую стоимость [2].

Способность GeO₂ к формированию гелей в водных растворах аммиака позволяет предположить, что аэрогели состава GeO₂ можно получить по гораздо более простой и экономичной технологии. На первом этапе работы была изучена область существования гелей в системе GeO₂-NH₃-H₂O [3] и скорость их образования в зависимости от концентрации компонентов. Затем для проведения сверхкритической (СК) сушки были подобраны растворители, не разрушающие гели. Было определено, что МТБЭ, ДМФА и ДМСО позволяют сохранить монолитность образцов. После проведения СК сушки полученные аэрогели вне зависимости от исходной концентрации GeO₂ имели состав - $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$ [4], что было подтверждено РФА. Далее было изучено термическое поведение образцов. Оказалось, что до 300°С образцы все еще представляют собой комплексы состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$, затем при 300°С образуется аморфное вещество состава $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, которое при температуре выше 300°С разлагается сначала до аморфного GeO₂, а затем при

температуре 800°C кристаллизуется до гексагонального GeO₂ с образованием довольно крупных частиц (рис. 1). Удельная площадь поверхности полученных образцов до отжига составляла до 200 м²/г, а после отжига при 300°C доходила до 350 м²/г, объемная пористость достигала 93,5%, затем с увеличением температуры отжига удельная поверхность уменьшалась.

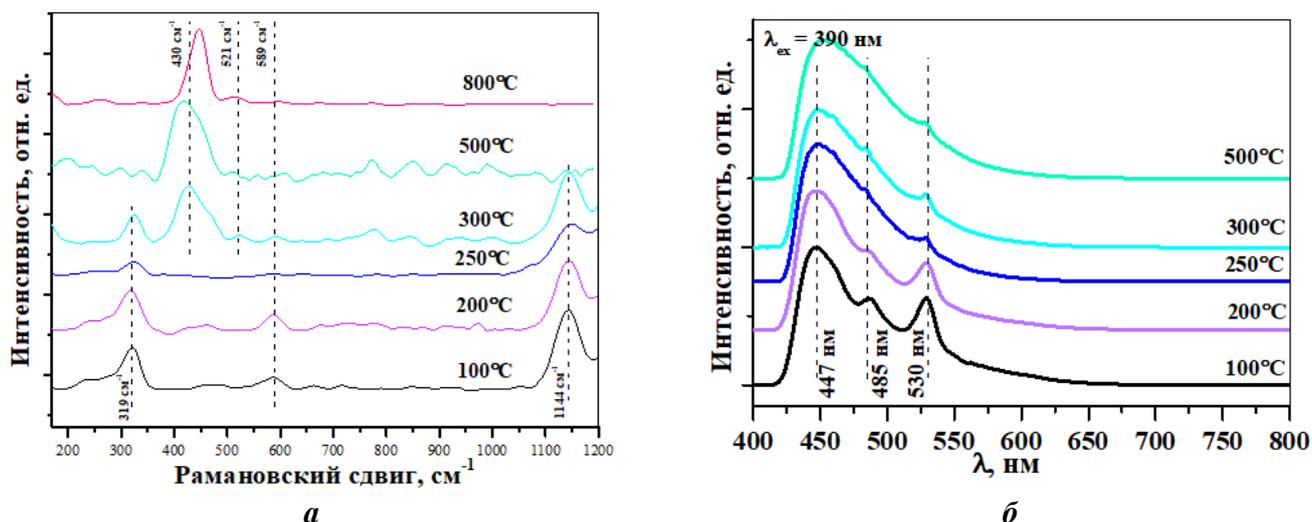


Рис. 1. Рамановский спектр (а) и спектр фотолюминесценции ($\lambda_{ex} = 390$ нм) (б) для образца аэрогеля с концентрацией 6,75 г GeO₂/ 100 г H₂O, отожженного при различных температурах [6]

Однако процесс СК сушки длительный и довольно сложный, эти обстоятельства приводят к ограничению масштабного производства функциональных материалов на основе аэрогелей. Проведение сушки при атмосферном давлении с сохранением пористой структуры возможно, но для этого необходимо провести химическую модификацию поверхности геля силилирующим агентом, который подходит для соответствующих поверхностных групп. Было показано, что для гелей, полученных в системе GeO₂-NH₃-H₂O, наибольшая удельная поверхность сохраняется при использовании гексаметилдисилазана (ГМДС). Было выявлено, что при содержании модификатора 5 масс. % удельная поверхность после высушивания геля при атмосферном давлении составляет 140 м²/г (по сравнению с 200 м²/г для аналогичных аэрогелей, полученных путем СК сушки). Кроме того, путем модификации поверхности силилирующими агентами удалось получить наноразмерный кристаллический гексагональный диоксид германия уже при 300°C.

Германаты аммония и GeO₂ могут выступать в качестве самоактивированного люминофора, кроме того, введение допантов в матрицу GeO₂ позволяет получать люминофоры с диапазоном высвечивания от УФ-синего до ближнего инфракрасного диапазона [5]. Люминесцентные свойства недопированных образцов определялись до и после отжига, спектры возбуждения для этих аэрогелей оказались схожи несмотря на разный фазовый состав. Для всех образцов наблюдались максимумы люминесценции при 447, 485 и 530 нм при возбуждении $\lambda_{ex} = 390$ нм (рис. 1). Интенсивности полос менялись в зависимости от фазового состава и размера частиц.

Для модификации люминесцентных характеристик образцов было предложено допировать матрицу геля ионами Pr³⁺. Для введения второго компонента использовался метод пропитки, который отличается простотой выполнения, а также не требует использования дополнительных реагентов. Были испробованы различные концентрации ионов Pr³⁺ (0,01-0,24М), время пропитки (1, 7 дней), а также гели с различной исходной концентрацией GeO₂. Полученные после СК сушки образцы обладали удельной поверхностью до 340 м²/г и объемной пористостью 96% до отжига. Расчет по модели ВЖН показал наличие в образцах мезо- и макропор размером 10-100 нм. Метод пропитки позволил ввести до 8 ат.% РЗЭ при варьировании концентрации пропиточного раствора и длительности пропитки, однако привел к частичной блокировке пор. После отжига при 300°C удельная площадь поверхности составляла до 250 м²/г, а пористость до 95%. Анализ данных EDX показал, что более равномерное распределение иона-допанта в объеме аэрогеля достигается при высоких концентрациях GeO₂ в геле и увеличении времени пропитки.

Положения основных полос испускания образцов, полученных с пропиткой раствором празеодима и отожженных при различных температурах, свидетельствует о том, что вне зависимости

от условий синтеза характер люминесценции в данном случае полностью определяется матрицей оксида германия. Однако на спектрах люминесценции, зарегистрированных при возбуждении $\lambda_{ex} = 390$ нм, для образцов, отожженных при 800 °С, наблюдается появление слабо интенсивной полосы в области 460 нм, характерной для ионов празеодима в германатных матрицах. Присутствие ионов празеодима также оказало влияние на собственную люминесценцию матрицы GeO_2 : значительно возросла интенсивность зеленой люминесценции.

Таким образом, в результате были получены аэрогели состава $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{Ge}_7\text{O}_{16})(\text{H}_2\text{O})_x$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ и GeO_2 , в том числе допированные ионами Pr^{3+} с довольно высокими удельными поверхностями, разработана методика, позволяющая проводить сушку гелей при атмосферном давлении с сохранением высокой удельной поверхности и изучены люминесцентные свойства этих материалов.

1. Allison, S. W. et al. (2017). In vivo X-Ray excited optical luminescence from phosphor-doped aerogel and Sylgard 184 composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 135, 88–93.
2. Chen G. et al. The synthesis and characterization of germanium oxide aerogel // *J Non Cryst Solids*. 2012. V. 358, №23.
3. Вехов В.А. и др. Изменение состояния и растворимости двуокиси германия в аммиачных водных растворах // *Журнал неорганической химии*. 1966. Т. 11. № 2. с. 273-241.
4. Li X. et al. Coordination complex pyrolyzation for the synthesis of nanostructured GeO_2 with high lithium storage properties // *Chemical Communications*. 2014. Vol. 50, № 90
5. Endo I. et al. Cathode-luminescence property of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped amorphous GeO_2 // *Opt. Mater. (Amst)*. 2006. Vol. 28, № 6–7. P. 879–882.3.
6. Veselova, V.O. et. al. One Simple Approach to Novel Germania and Germanate Aerogels. *Microporous Mesoporous Mater.* 2024, 379, 113282.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-73-10182).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{K}_2\text{-xM}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M}=\text{Cs}, \text{Rb}$)

Цыганкова Д.И.^{1,2}, Аксентьева Е.Г.³, Синельщикова О.Ю.¹, Деркачева Е.С.¹

¹*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия*

²*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия*

³*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
daracygankova3@gmail.com*

Сложные оксиды фосфора находят применение в качестве сорбентов, катализаторов и ионообменных веществ. Дифосфаты цинка и щелочных металлов в зависимости от состава могут быть рассмотрены как перспективные материалы для создания ионных проводников, а также сегнето- и пьезоэлектрических материалов [1-3]. Для кристаллических материалов также одним из наиболее интересных направлений использования является создание на их основе люминофоров, применимых при производстве светодиодов и оптических материалах, обладающих прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне. Среди дифосфатов наибольшую привлекательность представляют соединения с нелинейно-оптическими свойствами. Примерами таких фаз являются: $\text{K}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\text{Rb}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, $\alpha\text{-Rb}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Rb}_2\text{Ba}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{RbNaMgP}_2\text{O}_7$ и $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$.

Дифосфаты обычно отличает довольно высокая «гибкость» их структуры, возникающая из-за изменений в ориентации димеров P_2O_7 . Это способствует частому проявлению полиморфизма и значительным изоморфным замещениям в кристаллической решетке [4]. В случае стехиометрии $\text{M}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$, где М представляет собой щелочные металлы, было установлено существование твердых растворов и соединений с наличием до трех различных одновалентных катионов. Исследования, проведенные по фазам переменного состава на основе этих соединений, продемонстрировали возможность значительного замещения в данных фазах.

По данным исследований в стехиометрии $\text{M}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ известно о кристаллизации в нецентросимметричных пространственных группах: $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - пр. группа $\text{P}2_12_12_1$ [5] и $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - пространственная группа $\text{P}2_1$, и имеющий центросимметричную пространственную группу $\text{P}21/c$ - $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Твердые растворы, которые кристаллизуются в стехиометрии $\text{M}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и содержат два щелочных металла ранее не рассматривались как перспективные для

изучения. Для $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ характерно наличие бесконечных туннелей в цинко-фосфатном каркасе, заполненных атомами щелочных металлов. Щелочной катион в данном соединении координирован девятью атомами кислорода. В $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ реализуются полиэдры KO_8 , а в $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{CsO}_n$ ($n = 9, 12$).

На основании вышеизложенного изучение фазообразования в системе $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 - \text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ представляется актуальной задачей, которая даст новое представление о твердых растворах дифосфатов, перспективных для практического применения.

Синтез поликристаллических образцов осуществлялся методом твердофазных реакций. Исходными реактивами для синтеза выступали KPO_3 , RbNO_3 , Cs_2CO_3 , ZnO и (марки «х.ч.») и $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (марки «ос.ч.»). Измельчение и гомогенизация исходных реагентов производилась в планетарной мельнице в течение 0.5 ч. при скорости 350 об/мин. Прессование образцов производилось в цилиндрические таблетки диаметром 10 мм с усилием 4 т.

Для всех образцов состава исходные компоненты брались в соотношениях, соответствующих стехиометрии крайних членов рассматриваемого разреза: $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, измельчались и гомогенизировались. Обжиг производился в две стадии. Для цезиевого и калиевого составов первая проходила при 550°C , а вторая для $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ при 730°C и для $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2 - 650^\circ\text{C}$. Для $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ температура первого обжига составляла 400°C , а вторая 650°C . Между стадиями образцы подвергались промежуточному измельчению и прессованию.

Полученные таким образом составы измельчали и использовали как исходные для синтеза образцов, отвечающим стехиометрии системы $\text{K}_{2-x}\text{M}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$) при $x = 0.2 - 1.8$ с шагом 0.2. Взятые в мольных соотношениях порошки сложных оксидов смешивали вручную в агатовой ступке в течение 15 мин, после чего прессовали, аналогично исходным составам, и обжигали при 650°C с выдержкой от 5 до 20 ч.

По результатам рентгенофазового анализа серии образцов состава $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, образец при $x = 0.0$ соответствует однофазному $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$. Образцы при содержании цезия $0.4 \leq x \leq 0.6$ представляют собой ограниченный твердый раствор на основе кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - пространственная группа P2_1 (фаза I). При $x \geq 1.4$ формируется твердый раствор $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ на основе соединения $\text{Cs}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, обладающий пространственной группой $\text{P2}_{1/c}$ (фаза II). Двухфазными, содержащими смесь фаз I и II, являются составы, лежащие в концентрационной области от $x=0.8$ до 1.2.

В серии составов $\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ было подтверждено формирование ограниченных твердых растворов на основе структуры $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - пр. группа $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ при содержании рубидия $x \leq 0.2$, и область твердых растворов на основе структуры $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (фаза I), отвечающая концентрационному диапазону $0.6 \leq x \leq 2.0$. При содержании рубидия $x=0.4$ происходит разрыв смесимости с формированием двухфазного образца.

В исследованных разрезах обнаружены обширные поля твердых растворов всех рассмотренных структурных типов. Особенно интересны твердые растворы на основе кристаллической структуры $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - пр. гр. P2_1 (фаза I) ($\text{K}_{2-x}\text{Rb}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $0.6 \leq x \leq 2.0$, $\text{K}_{2-x}\text{Cs}_x\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, $0.4 \leq x \leq 0.6$) - возможно, обладающие нелинейно оптическими свойствами и прозрачностью в ультрафиолетовом диапазоне, состав которых может непрерывно изменяться в широком диапазоне.

1. Shvanskaya L. et al. Copper rubidium diphosphate, $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$: Synthesis, crystal structure, thermodynamic and resonant properties // New Journal of Chemistry. 2013. Vol. 37. №. 9. P. 2743-2750.

2. Song Zhongfu et al. Syntheses, structures and characterization of non-centrosymmetric $\text{Rb}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ and centrosymmetric $\text{Cs}_2\text{M}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ and Mg) // Inorganic Chemistry Frontiers HOT articles. 2020. V. 7. №. 18. P. 3482-3490.

3. H. Wu et al. Syntheses, characterization, and theoretical calculation of $\text{Rb}_2\text{Mg}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ polymorphs with deep-ultraviolet cutoff edges // Science China Materials. 2020. Vol. 63, №. 4. P. 593-601.

4. Лапшин А.Е. и др. Синтез и кристаллическая структура низкотемпературной модификации $\text{LiKZnP}_2\text{O}_7$ // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. №. 6 С. 841-847.

5. Ji L.N. et al. Crystal structure and thermal properties of compound $\text{K}_2\text{Zn}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ // Powder Diffr., 2008. V. 23. №. 4. P. 317 - 322.

*Работа выполнена в рамках государственного задания
филиала НИИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, тема 1023032900322-9-1.4.3.*

**ВОДНЫЕ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ НАНОЧАСТИЦ МОНОКЛИННОГО ФОСФАТА
ЛАНТАНА С ПРИМЕСЬЮ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ДЛЯ
СОЗДАНИЯ АНТИРАКОВОГО ПРЕПАРАТА: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ,
СОБСТВЕННАЯ И РЕНТГЕН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ НА РАКОВЫХ
КЛЕТКАХ МН22А**

Шайдулин А.Т.^{1,2}, Орловская Е.О.¹, Батыгов С.Х.¹, Уваров О.В.¹, Исхакова Л.Д.¹, Силаев Г.О.^{2,3},
Жарков М.Н.⁴, Хуторская И.А.⁴, Якобсон Д.Э.⁴, Чернобай Р.А.⁴, Аль-хадж Аюб А.М.М.⁴,

Скопин П.И.⁴, Орловский Ю.В.¹, Вайнер Ю.Г.³, Махов В.Н.⁵

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

²*Национальный исследовательский институт «ВШЭ», Москва, Россия*

³*Институт спектроскопии РАН, Москва, Россия*

⁴*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,
Саранск, Россия*

⁵*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия*

shatarte@yandex.ru

Коллоидные наночастицы (НЧ) моноклинного фосфата лантана с примесью ионов Pr^{3+} до 30 ат. % ($m\text{-La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$, $x = 0,01 - 0,3$), способные к рентгенолюминесценции (РЛ) в спектральной области УФ-С (220-280 нм) на разрешенных переходах $4f^15d^1 \rightarrow {}^3\text{H}_{3,4,6}$, были синтезированы гидротермально-микроволновым (ГТМВ) методом (200 °С, 2 часа, 2 магнетрона, 2.45 ГГц) для потенциального применения в качестве основы препарата для лечения раковых опухолей. Эффект такого медикамента должен проявляться за счет получения сочетанного действия от увеличения поглощения энергии рентгеновского излучения (фотон-захватной терапии) и УФ-С излучения НЧ, которое способно вызывать летальные для клеток фотохимические реакции в молекулах ДНК, вызывая при этом предпочтительный апоптоз вместо некроза [1]. В свою очередь, малая глубина проникновения УФ-С излучения позволит не затрагивать окружающие здоровые ткани.

В результате изменения параметров синтеза (количество избытка анионов, уровень pH) были получены НЧ $m\text{-La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$ с разными размерами и морфологиями: нановолокна (длина до 600 нм, соотношение сторон до 60), наностержни (длина до 75 нм, соотношение сторон до 10), короткие наностержни (длина до 30 нм, соотношение сторон до 5). Зависимости яркости РЛ от концентрации Pr^{3+} показали постепенное увеличение оптимальной концентрации Pr^{3+} для нановолокон, наностержней и коротких наностержней (4, 5, 6 ат.%, соответственно). При этом интенсивность излучения РЛ сильно ослабевала при уменьшении размеров НЧ. При сравнении спектров РЛ для нановолокон и наностержней также было отмечено перераспределение интенсивностей спектральных переходов $4f^15d^1 \rightarrow {}^3\text{H}_{4,5,6}$. Так, для нановолокон наиболее сильным оказался переход $4f^15d^1 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (максимум при 260 нм), а для наностержней интенсивность всех переходов $4f^15d^1 \rightarrow {}^3\text{H}_{4,5,6}$ оказалась примерно одинаковой.

Коллоидные свойства получаемых растворов НЧ в водных средах с разными pH (pH = 4, 6, 8, 10) исследовались при помощи нового метода лазерной ультрамикроскопии [2]. Данный метод основан на регистрации траекторий броуновского движения НЧ в сильно разбавленных растворах благодаря упругому рассеянию лазерного излучения (длина волны 405 нм) на одиночных НЧ или их кластерах. Дальнейший анализ записанных траекторий НЧ позволяет определить их гидродинамический размер. При моментальных измерениях было показано, что уменьшение размеров частиц происходит во всех средах, кроме деионизованной воды, в которой распределение по размерам оказалось наибольшим. Измерения тех же растворов через неделю указали на седиментационную и агрегационную стабильность НЧ только в среде с pH = 4, в то время как в других средах размеры кластеров росли, либо частицы отсутствовали в верхнем слое раствора в результате их седиментации. Наблюдаемые явления были объяснены с точки зрения изменения строения двойного электрического слоя вокруг НЧ в средах с разными уровнями pH.

Собственная и рентген-индуцированная цитотоксичности коллоидных растворов нановолокон и наностержней с оптимальными концентрациями Pr^{3+} были исследованы с помощью МТТ тестов на клетках мышины гепатомы Мh22а (рис.1). Флуоресцентная микроскопия с двойным окрашиванием (акридиновый оранжевый и пропидия йодид) была применена для оценки механизма гибели клеток. Облучение рентгеном проводилось на терапевтическом аппарате ТЕРАД 200 в режимах 1 или 2

(ускоряющее напряжение 50 или 80 кВ, ток анода 20 или 15 мА, толщина алюминиевого фильтра 0,5 или 2 мм, соответственно) с общей дозой 8 Гр. По результатам измерений собственной цитотоксичности коллоидных растворов НЧ, они являются малотоксичным веществам (ЛД₅₀ > 2 мг/мл). Согласно МТТ, при облучении рентгеном достоверное снижение выживаемости клеток на 28 и 25% (для режима 1 и 2, соответственно) по сравнению с клетками той же группы, но не облученной рентгеном, было показано только для образца нановолокон с концентрацией 2 мг/мл. Результаты флуоресцентной микроскопии показали признаки апоптоза клеток при инкубации с коллоидным раствором нановолокон и облучении рентгеном.

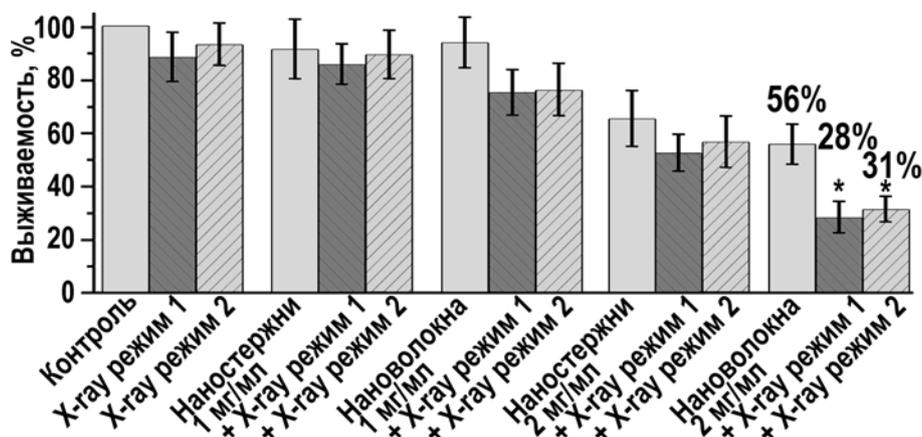


Рис. 1. МТТ результаты для клеток Mn22a при облучении рентгеном без НЧ, инкубации с коллоидными растворами нановолокон ($\text{La}_{0.98}\text{Pr}_{0.02}\text{PO}_4$) и наностержней ($\text{La}_{0.95}\text{Pr}_{0.05}\text{PO}_4$) с концентрациями 1 и 2 мг/мл без облучения и с облучением рентгеном в двух режимах. X-гау режим 1 – облучение клеток рентгеном с ускоряющим напряжением, током анода, толщиной алюминиевого фильтра, дозой облучения – 50 кВ, 20 мА, 0.5 мм, 8 грей, соответственно; X-гау режим 2 – облучение клеток рентгеном с ускоряющим напряжением, током анода, толщиной алюминиевого фильтра, дозой облучения – 80 кВ, 15 мА, 2 мм, 8 грей, соответственно

1. Miwa S., et al. Imaging UVC-induced DNA damage response in models of minimal cancer. // J. Cell. Biochem. 2013, V.114, №11, pp. 2493–2499.

2. Silaev G.O., et al. Optical and Electron Microscopy of Clusters of $\text{Nd}^{3+}:\text{LaF}_3$ Nanoparticles Synthesized by the HTMW Method // Phys. Wave Phenom. 2023, V.31, pp. 160-170.

Автор выражает благодарность д.м.н. Пятаеву Н.А. за организацию in vitro экспериментов.

МАТЕРИАЛ ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ФЕРРАТА НАТРИЯ

Петкова А.П., Шарафутдинова Г.Р.

*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия
grsharafutdinova@yandex.ru*

Феррат натрия (Na_2FeO_4) является перспективным реагентом для очистки воды и сточных вод металлургической, текстильной, фармацевтической промышленности. Для получения феррата натрия на месте дальнейшего использования применяют технологию электрохимического синтеза [1, 2].

Одним из ключевых аспектов в процессе электролиза является конструкция и выбор материала электролизной ячейки, так как она содержит крепления для анодов, катодов, ионообменных мембран и служит для удержания щелочного электролита. Для ускорения процесса проектирования и изготовления реакторов был использован метод 3D-печати. Материал ячейки должен обладать высокой стойкостью к длительной эксплуатации в 20%-м растворе гидроксида натрия и минимальной усадкой для сохранения точных пропорций и мельчайших деталей конструкции [3].

Полипропилен рассматривался как основной материал для печати ячейки, так как имеет отличную стойкость к агрессивным химическим веществам, включая щелочные растворы, кислоты и многие растворители. Этот материал практически не впитывает влагу, что способствует сохранению стабильных размеров и снижает риск деформации при контакте с электролитом [4].

Хотя полипропилен идеально подходит по эксплуатационным характеристикам, его печать требует соблюдения особых условий, таких как подогреваемая платформа и закрытая камера, чтобы

минимизировать деформацию. Армирование полипропиленовой нити коротким стекловолокном значительно уменьшает усадку и деформацию корпуса ячейки, а также повышает ее прочностные и жесткостные характеристики. При печати обычной полипропиленовой нитью усадка составляет около 6 %, однако использование армированной нити снижает этот показатель до 0,2 % [5]. Применение этого материала позволило отказаться от 3D-принтера с термостатом, что существенно сократило стоимость производства реактора. Ячейка, изготовленная с использованием армированной полипропиленовой нити, успешно прошла серию коротких испытаний (до 4 часов непрерывной работы) и выдержала длительное 70-часовое тестирование, по завершении которого оставалась в полностью работоспособном состоянии.

Армированный коротким стекловолокном полипропилен, благодаря сочетанию химической стойкости, низкой влагопоглощаемости, прочности и точности при печати, является оптимальным материалом для изготовления электролизной ячейки методом 3D-печати. Выбор этого материала позволяет создать долговечное устройство, устойчивое к агрессивным химическим средам, и обеспечивает точность, необходимую для надежной работы в процессе электролиза.

1. Орехова А.И. и др. Очистка промышленных вод Урала с помощью нового реагента-окислителя // Цветная металлургия. 2013. № 4. С. 64-67.
2. Аракчеев Е.Н. и др. Экспериментальное обоснование целесообразности обеззараживания и очистки воды и стоков ферратом натрия // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 3. С. 216-222.
3. Petkova A.P. et al. Selection of materials and technologies for the electrochemical synthesis of sodium ferrate // Metallurgist. 2024. Т. 68. №. 3. С. 449-459.
4. Горячкина К.В. Полипропилен, как современный полимерный материал // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2016. №. 33. С. 169-172.
5. Shulga E. et al. Fused filament fabricated polypropylene composite reinforced by aligned glass fibers // Materials. 2020. Т. 13. №. 16. С. 3442.

ВЫСВОБОЖДЕНИЕ МЕТИЛПАРАБЕНА И СОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шахбазова Х.Я., Новиков А.А., Копицын Д.С.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, Россия
hristka11@yandex.ru

Развитие и стремительное распространение новых инфекций приводит к устойчивости штаммов бактерий к антибиотикам и антисептикам [1, 2]. Одним из наиболее распространённых биоцидов для получения антибактериальных наноматериалов является серебро. Наночастицы серебра электростатически взаимодействуют с мембранами бактерий, что приводит к нарушению дыхательной цепи и гибели бактериальных клеток [2]. Предполагается, что введение органических консервантов может усилить антимикробный эффект, способный заменить действие антибиотиков. Целью данного исследования является анализ высвобождения сорбиновой кислоты и метилпарабена из пор сепиолита и галлуазита, загруженных наночастицами серебра, в водной среде, а также оценка возможного антимикробного действия таких наноматериалов на микроорганизмы.

Сорбиновая кислота или 2,4-гексадиеновая кислота не оказывает токсического действия на организм мышей и крыс и является безопасным химическим консервантом. 2,4-гексадиеновая кислота способна подавлять рост бактерий, плесени и дрожжей в пище. Метилпарабен – один из наиболее безопасных консервантов, который способен приостановить размножение микроорганизмов. Предполагается, что при контакте наноматериалов с водной средой будет происходить высвобождение сорбиновой кислоты, метилпарабена и ионов серебра, которые будут оказывать антибактериальный эффект на клетки бактерий [2].

Исходя из спектрофотометрических данных (рисунок 1), сорбиновая кислота и метилпарабен высвобождаются в течение 150–200 минут обработки ультразвуком в водной среде. В течение 30–50 мин происходит взрывное выделение 50% биоцида, временная зависимость описана моделью Корсмайера-Пеппаса. Высвобождение метилпарабена из галлуазита и сепиолита наблюдается с незначительным экранированием, судя по величине показателя степени (0,32 и 0,27).

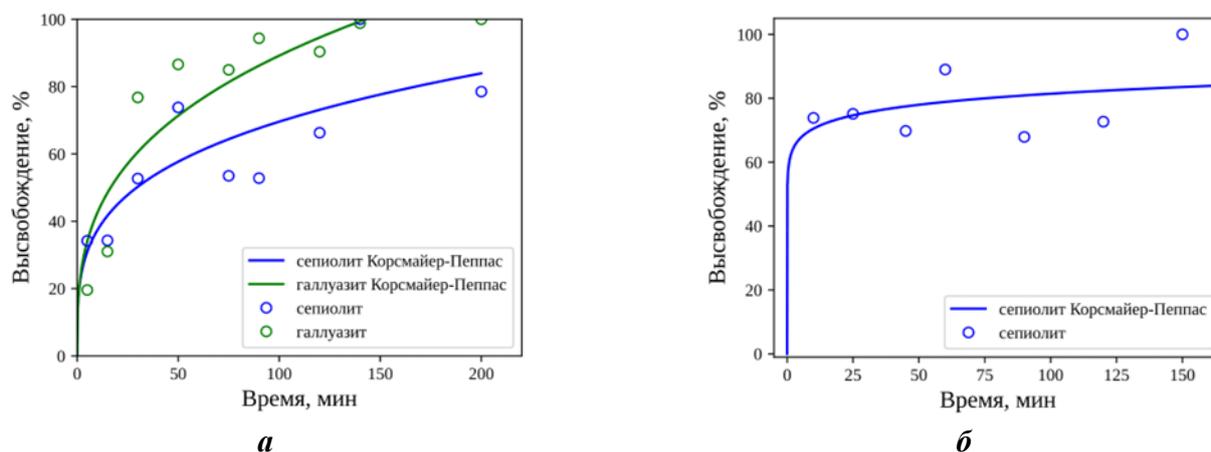


Рис. 1 Высвобождение метилпарабена из сепиолита и галлуазита (а) и сорбиновой кислоты из сепиолита (б)

1. Novikov A.A., et al. Natural Nanoclay-Based Silver-Phosphomolybdc Acid Composite with a Dual Antimicrobial Effect. ACS Omega 2022, 7, 6728–6736.

2. Sayfutdinova A.R., et al. Antibacterial composites based on halloysite with silver nanoparticles and polyoxometalates. JCIS Open 12 (2023) 100098.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект 22-73-10224).

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДОВ РЗЭ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ И ИХ КОМПЛЕКСАМИ

Шейченко Е.Д.^{1,2}, Япрынецев А.Д.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
esheichenko@igic.ras.ru

Слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ) – класс слоистых неорганических анионообменных материалов, состоящих из положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв и анионов между ними. Такое строение СГ РЗЭ позволяет сочетать уникальные характеристики лантанидов и интеркалированных анионов для создания многофункциональных материалов. Особый интерес представляет возможность интеркаляции полидентатных лигандов в слоистые гидроксиды РЗЭ, поскольку они способны обеспечить дополнительные оптические взаимодействия сразу с несколькими катионами РЗЭ. Кроме того, полидентатные анионные лиганды способны захватывать катионы металлов и интеркалироваться в слоистые гидроксиды в форме хелатных соединений, что может быть использовано для создания новых средств доставки лекарств, сорбентов и хемосенсоров.

Целью данной работы стало установление особенностей взаимодействия широкого спектра полидентатных карбоксилатных лигандов (этилендиаминотетраацетатов, дипиколинатов, цитратов, малонатов, 2,2-бипиридин-4,4-дикарбоксилатов и фуранатов) со слоистыми гидроксидными иттрия, европия и тербия. Для реализации поставленной цели был выполнен ряд задач, включая синтез слоистых гидроксохлоридов РЗЭ; синтез координационных соединений металлов (Eu, Tb, Cu и др.) с полидентатными карбоксилатными лигандами; взаимодействие (анионный обмен при различных температурах 25 – 120 °С) слоистых гидроксидов, интеркалированных карбоксилат-анионами, с растворами солей металлов (Eu, Tb, Cu и др.); анализ состава, структуры и свойств полученных соединений методами РФА, РЭМ, РСМА, ИК-спектроскопии и люминесцентной спектроскопии.

В результате взаимодействия СГ иттрия, европия и тербия с малонатом, диметилмалонатом, фуранатом и 2,2-бипиридин-4,4-дикарбоксилатом натрия в гидротремальных условиях наблюдается интеркаляция указанных карбоксилат-анионов и изменение базального межплоскостного расстояния со 8.8 Å до 8.4 Å, 10.3 Å, 15 Å и 15.3 Å соответственно. Химического взаимодействия не наблюдается между СГ иттрия, европия и тербия с цитрат-анионом. В результате взаимодействия этилендиаминотетраацетат- и дипиколилат-анионов с СГ образуются новые соединения неизвестного состава и структуры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №24-73-00216).

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МАРГАНЦА НА СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ОЛОВА

Шерстобитов А.В., Эшмаков Р.С., Филатова Д.Г., Константинова Е.А., Румянцева М.Н.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

sherstobitovav@my.msu.ru

SnO₂ является хорошо изученным полупроводниковым оксидом, который можно применить в качестве чувствительного материала для газового сенсора. Из достоинств можно выделить простоту методов синтеза и широкий спектр чувствительности к множеству летучих органических соединений, среди которых – биомаркеры, ядовитые вещества и т.д. К негативным особенностям можно причислить неустойчивость сенсорных характеристик при длительной эксплуатации, чувствительность к колебаниям влажности воздуха, невысокую чувствительность и низкую селективность детектирования. Одним из подходов к устранению некоторых этих недостатков является химическая модификация чувствительного вещества, посредством которой образуются новые активные центры, в наших исследованиях была использована модификация каталитическими оксидами марганца с получением нанокompозитов вида SnO₂/MnO_x. В данной работе было изучено влияние модификации оксидами марганца на параметры микроструктуры диоксида олова, определено химическое состояние марганца в составе нанокompозитов, а также охарактеризованы сенсорные свойства по отношению к бензолу.

Материалы SnO₂/MnO_x с атомным содержанием марганца [Mn]/[Mn+Sn]: 0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 ат. % получены методом пропитки оксида олова (IV) спиртовым раствором ацетилацетоната марганца (III) (Mn(acac)₃) с последующим отжигом на воздухе при 600°C. Также путем отжига Mn(acac)₃ получали образец MnO_x. Образец с содержанием 10 ат. % получали путем гомогенизации сухой смеси SnO₂ и Mn(acac)₃ с прокаливанием в тех же условиях. По данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмы (ИСП МС) содержание марганца в материалах соответствует содержанию по приготовлению, также установлены количественные характеристики распределения марганца в материале. Для уточнения данных о термодинамической стабильности композитов, были синтезированы материалы с содержанием марганца 1,5 ат. % с временем отжига 1, 3 и 7 суток. Методом ИСП МС был количественно охарактеризован процесс диффузии марганца в диоксиде олова.

Размер кристаллического зерна по данным СЭМ составляет 15-20 нм, что согласуется с расчетными размерами области когерентного рассеивания, а удельная площадь поверхности, полученная имеет тенденцию к снижению с ростом содержания марганца. Аналогичная зависимость проявляется для объема элементарной ячейки, вычисленной по данным рентгеновской дифракции с использованием германиевого стандарта. Получаемые данные можно связать с включением меньших по размеру катионов низкоспинового Mn²⁺ в структуру SnO₂.

Фазовый состав уточняли при помощи рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния. Во всех образцах обнаружена фаза тетрагонального диоксида олова (решетка типа рутила), образец MnO_x соответствует оксиду марганца(III) (решетка типа биксбиита). По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для региона Mn 3s можно сопоставить разность спектров образцов Sn_Mn10 и SnO2_600 спектру MnO_x, что означает присутствие марганца(III) в форме оксида на поверхности SnO₂. Спектры электронного парамагнитного резонанса указывают на присутствие низкоспиновых ионов Mn²⁺, сигнал Mn³⁺ не был обнаружен, по-видимому, из-за уширения линий. Количественная оценка для этих ионов соответствует данным ИСП МС, в связи с этим можно заключить, что весь марганец в объеме представляет собой низкоспиновый Mn²⁺ в октаэдрическом кислородном окружении, ионный радиус которого схож с ионным радиусом Sn⁴⁺. В регионе Mn 2p РФЭС спектра для образца Sn_Mn1.5 можно заметить спутник, соответствующий r_{3/2} Mn(II).

Были получены температурные зависимости сопротивления нанокompозитов по отношению к бензолу в концентрации 2 м.д. Наблюдается общее увеличение сигнала для образцов, содержащих марганец, наилучшим образом проявляют себя образцы с низким содержанием марганца при температуре 380°C. Для пояснения таких результатов были расшифрованы и физически описаны спектры РФЭС для региона O 1s. У чистого диоксида олова на поверхности сорбируется кислород, при повышении температуры становящийся окислительно-активным центром. При добавлении марганца, появляются новые более активные центры хемосорбированного кислорода, на что указывает увеличение сигнала обедненных электронами форм кислорода в спектре РФЭС O 1s.

Однако при высоком содержании марганца реакции на поверхности SnO_2 , отвечающие за формирование сенсорного отклика, конкурируют с протекающим на поверхности оксида марганца процессом каталитического окисления, что приводит к уменьшению величины сенсорного сигнала.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №21-13-00111).
Автор выражает благодарность Платонову В.Б. за запись рентгенограмм
и инструментальное сопровождение сенсорных измерений.*

ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО АЛЮМИНАТА СТРОНЦИЯ-ЛАНТАНА SrLaAlO_4

Шишова В.А.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
shishovab@mail.ru*

Сложный алюминат стронция-лантана SrLaAlO_4 обладает уникальной тетрагональной структурой типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4mm$), демонстрирует устойчивость к высоким температурам, обладает механической прочностью и химической стойкостью, что делает его перспективной матрицей для внедрения активаторов – ионов редкоземельных элементов. Добавление ионов Eu^{3+} в матрицу SrLaAlO_4 приводит к появлению интенсивного красного свечения за счет характерных переходов внутри f-оболочки европия.

Данная работа направлена на изучение формирования кристаллической структуры твердых растворов замещения на основе сложного алюмината стронция-лантана, активированного ионами европия. В работе методом горения получены кристаллофосфоры с общей формулой $\text{SrLa}_{1-x}\text{Eu}_x\text{AlO}_4$ (где $x = 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25$) [1]. В качестве исходных веществ использовались нитраты лантана, стронция, европия (III), алюминия и, в качестве горючего компонента – мочевины.

Для установления образования твердых растворов замещения и подтверждения внедрения ионов европия (III) в матрицу люминофора выполнен рентгенофазовый анализ с уточнением структуры по полнопрофильному методу Ритвельда (рис. 1).

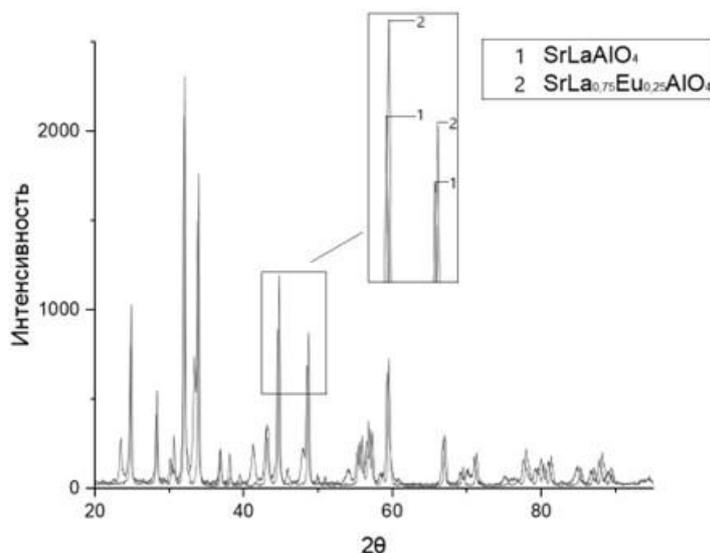


Рис. 1. Дифрактограммы SrLaAlO_4 (1) и $\text{SrLa}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{AlO}_4$ (2)

Введение ионов европия в структуру SrLaAlO_4 приводит к смещению дифракционных максимумов, что объясняется изменением параметров элементарной ячейки. С использованием программы Match! [2] были получены кристаллографические данные в виде CIF-файлов, согласно которым параметры a и c демонстрируют линейное уменьшение. Закон Вегарда выполняется: с увеличением количества ионов активатора в системе размер элементарной ячейки значительно уменьшается, если для SrLaAlO_4 $a = 3,7493 \text{ \AA}$, $c = 12,6357 \text{ \AA}$, то для кристаллофосфора, содержащего 25 % (моль.) ионов европия (III) – $a = 3,7348 \text{ \AA}$, $c = 12,5849 \text{ \AA}$.

С помощью программы визуализации кристаллических структур Vesta [3] были построены и проанализированы модели люминофоров с различным содержанием активатора (рис 2). Установлено,

что объем полиэдров лантана и стронция уменьшается с увеличением концентрации европия (III), что, вероятно, связано с замещением ионов лантана и стронция на ионы европия (III), обладающие меньшим ионным радиусом ($R(\text{Sr}^{2+}) = 112 \text{ пм} > R(\text{La}^{3+}) = 101,6 \text{ пм} > R(\text{Eu}^{3+}) = 95 \text{ пм}$). Снижение объема октаэдра $[\text{AlO}_6]$ обусловлено воздействием ближайшего кристаллографического окружения.



Рис. 2. Модель структуры SrLaAlO₄

Таким образом, вероятно, что при внедрении ионов активатора в структуру сложного алюмината стронция-лантана, ионы европия (III) замещают ионы лантана и стронция случайным образом. За счет встраивания ионов активатора синтезированные кристаллофосфоры обладают красно-оранжевым цветом свечения в независимости от количества активатора (рис. 3).

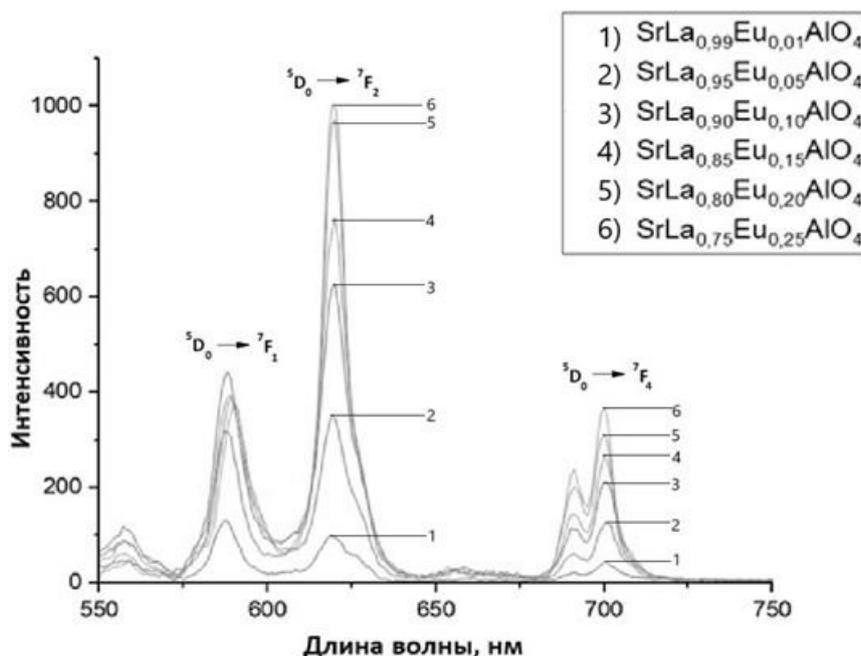


Рис. 3. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 307 \text{ нм}$) SrLaAlO₄:Eu³⁺

Спектр излучения состоит из 4 групп полос, характерных для иона европия (III), соответствующих ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$. Наибольшей интенсивностью обладает электро-дипольного переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ с максимумом 615-618 нм. С увеличением количества иона-активатора, повышается интенсивность свечения, причем при содержании европия (III) до 25 % (мол.) концентрационное тушение не достигнуто.

1. Kadyan S., et al. Optical and structural investigations of $\text{MLaAlO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{and Ba}^{2+}$) nanophosphors for full-color displays // Journal of Materials Science: Materials in Electronic. 2020. V. 31. Iss. 414–422.

2. Crystal Impact's. Software for Scientists [Электронный ресурс] – URL: <https://crystalimpact.com/match/> (дата обращения: 30.09.2024)

3. Momma K., et al. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // Journal of Applied Crystallography. 2011. V. 44. 1272–1276.

**РАЗРАБОТКА ГИБКОГО КОМПОЗИТНОГО СЕНСОРА НА ОСНОВЕ ЗОЛОТА И
ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ГРАФЕНА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ГЛЮКОЗЫ**

Шмалько А.В.^{1,2,3}, Захаров А.П.¹, Хайруллина Е.М.¹, Левшакова А.С.¹, Маньшина А.А.¹

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

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский

Академический университет им. Ж. И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

sanya050199@gmail.com

В современном мире одной из ключевых целей в различных областях медицины является разработка эффективных и быстрых способов диагностики маркеров заболеваний. Особое внимание уделяется созданию сенсорных устройств, основанных на углеродных материалах и их композитах. Такие материалы открывают новые возможности для улучшения избирательности, чувствительности и стабильности биосенсоров [1].

В данной работе были получены проводящие композитные структуры с низким удельным сопротивлением, состоящие из золотых наночастиц и лазерно-индуцированного графена (Au@LIG), на гибкой диэлектрической подложке. Золото является привлекательным металлом для электрохимических приложений, поскольку его окислительно-восстановительный потенциал в нейтральной и щелочной среде более отрицательный по сравнению с другими металлами. Для синтеза был использован экономически доступный лазерный гравер, оснащенный лазерным диодом с $\lambda=450$ нм. В качестве гибкой подложки был использован полиимид, в качестве прекурсора золота – ацетат золота (III). Луч лазера, сфокусированный на поверхность полиимида, в режиме сканирования проезжал по заданной области подложки. В результате происходило одновременное образование лазерно-индуцированного графена (LIG) и восстановление золота из Au^{3+} в Au^0 с последующим формированием золотых наночастиц [2]. Оптимальные условия синтеза: плотность мощности лазера 10 Вт/см^2 и скорости сканирования 2 мм/сек .

СЭМ-изображения полученных структур Au@LIG приведены на рис. 1.

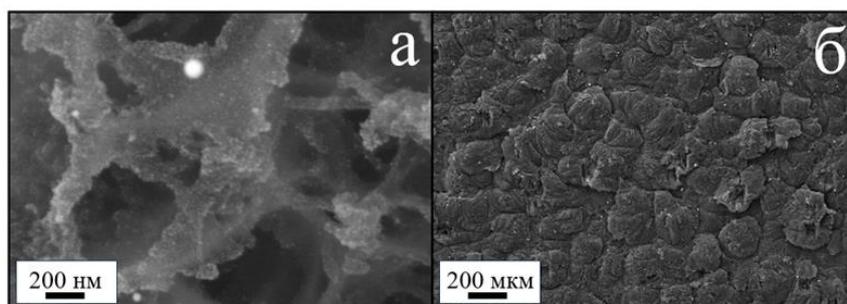


Рис. 1. СЭМ-изображения наноструктур Au@LIG, полученных на полиимидной подложке при плотности мощности лазера 10 Вт/см^2 и скорости сканирования 2 мм/сек

После лазерного синтеза полученный LIG представляет собой высокоразвитую структуру. Размер частиц золота составил $50\text{-}100$ нм. Результатами энергодисперсионного анализа (EDX) и рентгеновский фотоэлектронной спектроскопии (XPS) было подтверждено наличие углерода и золота в полученных образцах. Рамановская спектроскопия показала, что получаемая углеродная фаза действительно является графеном.

Для оценки электрохимических характеристик полученного композита Au@LIG был использован метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Мы сняли циклические вольтамперограммы в растворах с различной концентрацией глюкозы. В качестве фонового раствора использовался фосфатный буферный раствор (PBS) с $\text{pH}=7,4$. Выбор буферного раствора обусловлен тем, что PBS имеет состав, который близок к биологическим системам, таким как клеточные среды или внеклеточные жидкости.

На циклических вольтамперограммах наблюдается положительный катодный пик (т.е. пик, отвечающий за восстановление аналита). Для золота это типичная ситуация, в то время как для других металлов он обычно отрицательный. Сначала молекула глюкозы электрохимически адсорбируется на поверхности электрода путем дегидрирования. Дегидрированная молекула переходит в глюконат

путем прямого окисления, которое включает образование гидроксид-иона и элиминирование H^+ . Альтернативный путь – окисление дегидрированной глюкозы до δ -глюконолактона. Затем δ -глюконолактон превращается в глюконат после реакции с гидроксид-ионом [3].

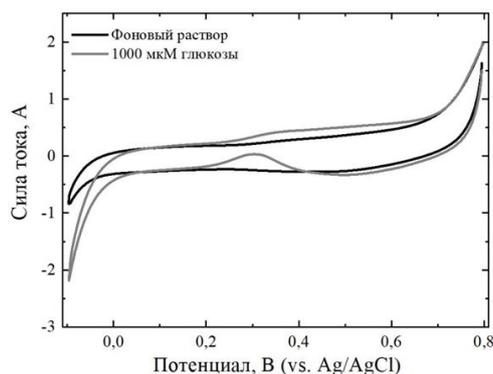


Рис. 2. циклические вольтамперограммы электрода Au@LIG, полученного на полиимидной подложке, в фоновом растворе (0,1 М PBS, pH=7,4) без глюкозы и с 1000 мкМ глюкозы при скорости развёртки 50 мВ/с

В данной работе был разработан гибкий сенсор на основе золотых наночастиц и лазерно-индуцированного графена (Au@LIG), синтезированный на полиимидной подложке. Результаты ЦВА подтверждают, что наш сенсор обладает хорошим сигналом на концентрацию глюкозы 1000 мкМ, что говорит о пригодности для проведения реального анализа биологических жидкостей человека.

1. Levshakova A., et al. Simultaneous Catechol and Hydroquinone Detection with Laser Fabricated MOF-Derived Cu-CuO@ C Composite Electrochemical Sensor //Materials. 2023. Т. 16. №. 22. С. 7225.
2. Romero F.J. et al. In-depth study of laser diode ablation of kapton polyimide for flexible conductive substrates //Nanomaterials. 2018. Т. 8. №. 7. С. 517.
3. Pasta M., et al. Mechanism of glucose electrochemical oxidation on gold surface //Electrochimica Acta. 2010. Т. 55. №. 20. С. 5561-5568.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-49-10044)

Авторы выражают благодарность Междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» и Ресурсному центру «Оптические и лазерные методы исследования вещества» Научного Парка Санкт-Петербургского Государственного Университета. SEM исследования и определение фазового состава образцов были выполнены при поддержке СПбГУ, шифр проекта АААА-А19-119091190094-6

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Шуляк В.А.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
chva-98@ya.ru*

Графитовая фольга, это материал, получаемый путём обработки природного графита сильными кислотами Брэнстеда. Варьируя концентрацию азотной кислоты возможно регулировать строение ИСГ. Целью данной работы стало определение влияние номера ступени ИСГ с азотной кислотой на электропроводность ГФ.

Для этого были выбраны четыре порошка природного графита с фракционными составами указанным на Рисунке 1. Каждый из данных графитов был обработан азотной кислотой концентрациями 98,0; 82,6; 80,3; 78 m%, в результате образованы II, III, IV, V ступени ИСГ соответственно, из этих образцов были получены графитовые фольги плотностью 1,75 г/см³ для которых была измерена электропроводность.

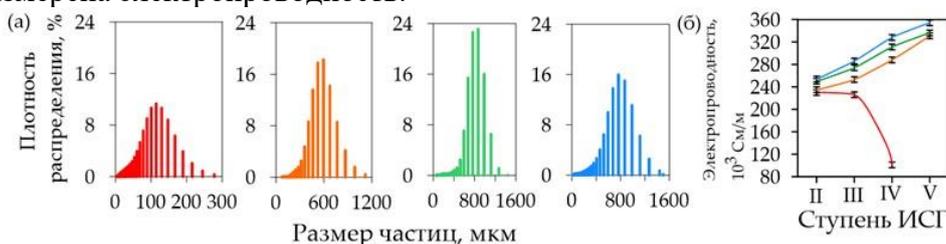


Рис. 1. (а) фракционный состав исходных природных графитов; (б) зависимость электропроводности образцов от номера ступени ИСГ

Наблюдается, что снижение номера ступени с V до II приводит к снижению электропроводности ГФ, что обусловлено образованию дефектов в кристаллической структуре материала [1]. Увеличение размера частиц исходного графита ведёт к повышению электропроводности ГФ, что связано с уменьшением контактного сопротивления введу большей площади частиц [2]. Замечено, что чрезмерное уменьшение размера частиц ведёт к резкому снижению электропроводности, введу недостаточно большой площади соприкосновения для образования устойчивого электрического контакта.

1. Shulyak V.A. et al. Anisotropy of Electrical and Thermal Conductivity in High-Density Graphite Foils // *Nanomaterials*. 2024. 14. P. 1162.

2. Sorokina N.E. et al. Different Exfoliated Graphite as a Base of Sealing Materials // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2006. 67. P 1202-1204.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ НАТРИЯ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ЧАСТИ ТИТАНА НА КОБАЛЬТ, ЖЕЛЕЗО И АЛЮМИНИЙ

Юсиф А.Т.¹, Мирошникова О.Г.², Беспрозванных Н.В.², Гатина Э.Н.², Синельщикова О.Ю.²

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

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
arontesfamariamysief@gmail.com*

Титанаты натрия, как типичные щелочные титанаты, привлекают большое внимание в качестве фотокатализаторов и сорбентов для очистки сточных вод, сенсорных и биоактивных материалов [1]. Было показано также, что нанотрубки состава $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$ с туннельной структурой могут быть использованы для анодных материалов натрий-ионных аккумуляторов, так как они проявляют высокую обратимую емкость и превосходную стабильность [2]. Для большинства указанных выше применений важно получение титанатов натрия в наноструктурированном состоянии определенной морфологии, что успешно достигается с применением гидротермального синтеза. Гетеровалентные замещения в таких соединениях могут повысить их электронную проводимость, что необходимо для повышения эксплуатационных характеристик анодных материалов на их основе. Поэтому изучение процессов формирования титанатов натрия с замещением части титана в гидротермальных условиях представляется актуальной задачей.

Предварительно методом совместного осаждения были получены образцы, соответствующие стехиометрическому соотношению $0.95 \text{TiO}_2 - 0.05 \text{M}_2\text{O}_3$ (где $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Al}$). Для этого использовали заранее приготовленные водные растворы нитратов железа ($\text{Fe}(\text{NO})_3 \times 10\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.) и алюминия ($\text{Al}(\text{NO})_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а.), а также кобальт муравьинокислый ($\text{Co}(\text{HCOO})_2$, ч.д.а.) и хлорид титана (TiCl_4 , ос.ч.). Растворы исходных компонентов смешивали в заданном соотношении, после чего проводили их осаждение добавлением разбавленного раствора аммиака до $\text{pH} = 10$. Полученные осадки промывали дистиллированной водой методом декантации и фильтрации до достижения отрицательной реакции на хлорид-ионы, после чего сушили в термостате при температуре 80°C в течение 6 часов. Сухой осадок измельчали 15 минут вручную в яшмовой ступке. Из полученного таким образом порошка готовили суспензию для проведения гидротермального синтеза. Использовалось соотношение 1.5 г. порошка на 80 мл. 10 М раствора NaOH . Порошок с раствором щелочи смешивали на магнитной мешалке в течение часа, после чего загружали в стальной автоклав объемом 100 мл. Гидротермальная обработка производилась в течение 24 часов при температуре 180°C . Расчетное давление в автоклавах составляло 10 МПа. Продукты синтеза промывали дистиллированной водой методом декантации до нейтральной реакции промывного раствора ($\text{pH}=7$), после чего высушивали при 120°C .

По результатам рентгенофазового анализа (РФА), проведенного с использованием дифрактометра DX-2700 на $\text{CuK}\alpha$ излучении, кристаллическая структура всех трех полученных составов соответствует наноразмерным титанатам натрия (рис. 1).

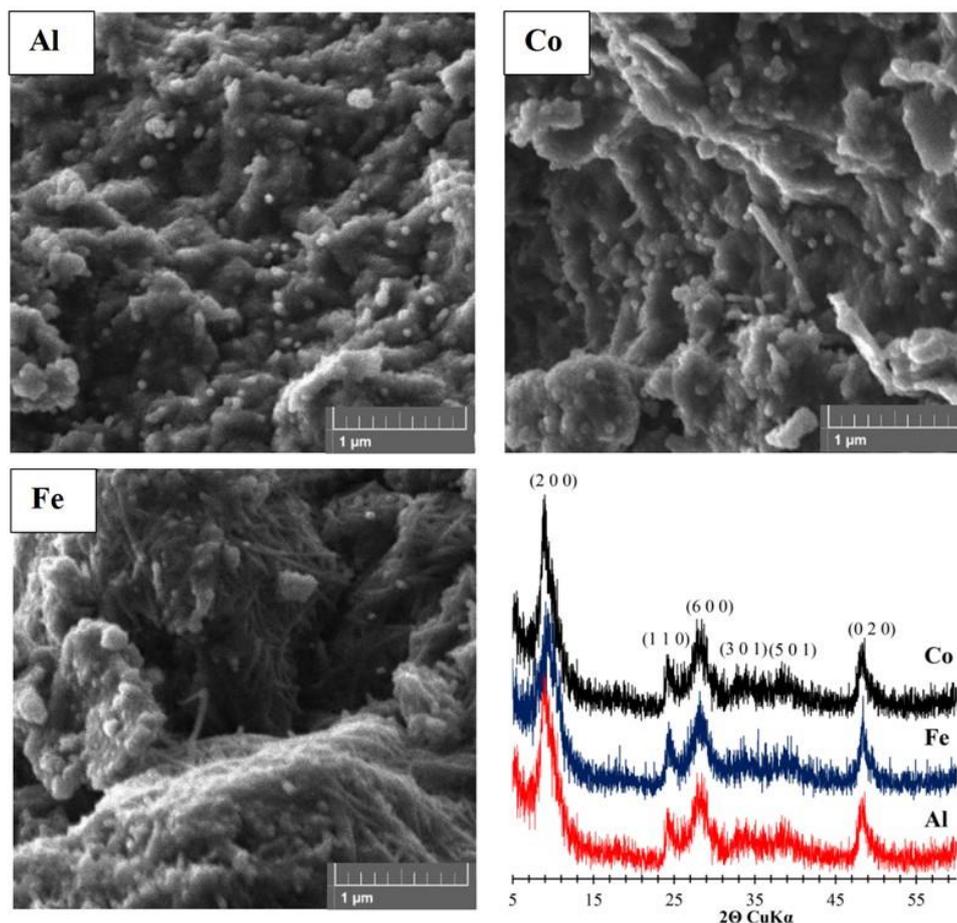


Рис.1 Микрофотографии (СЭМ) и дифрактограммы полученных образцов.
Индексы hkl указаны согласно JCPDS 57-0123

Согласно результатам сканирующей электронной микроскопии (Tescan Mira 3) только при введении железа в используемых условиях происходит формирование одномерных наноструктур, в двух других составах их формирование не обнаружено (в случае с алюминием), либо частично завершено (при введении кобальта). При этом, в образце с алюминием по результатам энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа присутствие Al в продукте синтеза не выявлено. Это может свидетельствовать о переходе допирующего элемента в реакционный раствор. Содержание кобальта и железа соответствовало заданному по шихте. Соотношение содержания атомов натрия к сумме титана и допирующего металла составило в образце с Al ~ 0.45, Co ~ 0.3 и с Fe ~ 0.22, что подтверждает различие между влиянием их введения на характер формирующихся продуктов.

1.Zhang Y., Jiang Z., Huang J. et al. Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review // RSC Advances. 2015. Vol. 97. № 5. P. 79479-795101.

2.Liu L.-Y., Ding Y., Zhou B. et al. Na₂Ti₇O₁₅ Nanowires with an Oriented Tunnel Structure and High Mechanical Stability: A Potential Anode of Sodium-Ion Batteries and Gas Sensing Materials // Applied Sciences. 2019. Vol. 9. № 8. 1673.

Работа выполнена в рамках государственного задания филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИХС, тема 1023032900322-9-1.4.3.

**Функциональные
покрытия
и тонкие пленки**

РОСТ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ-БАРИЯ НА КРЕМНИИ

Алексеев Е.А.¹, Кавеев А.К.²

¹Алферовский университет (СПбАУ), Санкт-Петербург, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

alexugor@gmail.com

В настоящее время материалы, относящиеся к классу кристаллических топологических изоляторов (КТИ), являются перспективными [1]. Интерес к этим материалам обусловлен их уникальными физическими свойствами, а также возможностями потенциального применения в спинтронике. Топологические изоляторы характеризуются наличием топологически защищенных металлоподобных поверхностных состояний, в то время как в объеме они проявляют свойства, характерные для полупроводников. Одним из представителей данного класса материалов является соединение $Pb_{1-y}Sn_yTe$ (PST) [2], проявляющее свойства КТИ при значениях $y > 0.35$. Однако процесс синтеза данного материала с применением технологии молекулярно-пучковой эпитаксии сопровождается рядом трудностей, связанных с недостаточной гладкостью и кристаллическим качеством получаемых слоев. В связи с этим, одной из ключевых задач для практического применения данного материала является разработка методов получения малодефектных пленок, что в свою очередь необходимо для уменьшения рассеяния поверхностных носителей заряда.

В предыдущих работах [3, 4] было продемонстрировано, что для получения достаточно гладких слоев PST на подложках Si(111) требуется использование комбинированного буферного слоя BaF_2/CaF_2 . Однако данный подход не является оптимальным из-за значительного рассогласования постоянных решеток BaF_2 (6.20 Å) и CaF_2 (5.46 Å), это приводит к появлению дислокаций несоответствия и дефектам на интерфейсах этих материалов. Данные недостатки ограничивают эффективность применения данного буферного слоя при выращивании высококачественных слоев PST.

В настоящей работе методом молекулярно-пучковой эпитаксии было выращено семейство гетероструктур на основе эпитаксиальной системы $Pb_{1-y}Sn_yTe/BaF_2/Ca_{1-x}Ba_xF_2/CaF_2/Si(111)$. В данном случае с целью дальнейшей оптимизации и обеспечения более плавного перехода по постоянной решетки было решено внедрить дополнительный метаморфный буферный слой твердого раствора (ТР) $Ca_{1-x}Ba_xF_2$. Поверхность выращенных образцов была исследована с использованием методики атомно-силовой микроскопии, а структурные характеристики получены методом рентгеновского дифракционного анализа. Показано, что при выращивании подслоя CaF_2 происходит его латеральное растяжение, а влияние ТР $Ca_{1-x}Ba_xF_2$ на буферный слой CaF_2 проявляется в том, что напряжение растяжения в буферном слое CaF_2 возрастает по мере увеличения содержания бария в ТР. Выявлен разворот решетки CaF_2 относительно кремния на 180° , и показано, что при этом слои $Ca_{1-x}Ba_xF_2$ и BaF_2 формируются практически без разворота относительно слоя CaF_2 . Точнее, ТР состоит из двух структурных доменов, один из которых присутствует в незначительном количестве и развернут на 180° . Результаты измерения морфологии поверхности ТР показали, что при значениях стехиометрического параметра x для $Ca_{1-x}Ba_xF_2$, равных 0.54 и 0.63, наблюдается рост по механизму Странского-Крастанова, в то время как при значении x около 0.76 вероятно происходит переход к послойному механизму роста. Это указывает на увеличение планарности слоев с увеличением содержания бария в ТР. Одновременно с этим происходит увеличение параметра решетки ТР. Продемонстрирована обратная зависимость между напряжениями сжатия в подслое BaF_2 и содержанием бария в ТР, то есть при увеличении содержания бария в ТР наблюдалось уменьшение напряжения сжатия в подслое BaF_2 . По результатам сравнения гетероструктуры, полученной в данной работе с использованием ТР $PST/BaF_2/Ca_{1-x}Ba_xF_2/CaF_2/Si(111)$, с гетероструктурой $PST/BaF_2/CaF_2/Si(111)$, выращенной без подслоя ТР, было достигнуто лучшее согласование постоянных решеток между буферными слоями, что свидетельствует об общем улучшении качества всех интерфейсов внутри комбинированного буферного слоя. Средняя постоянная решетки PST при этом не изменилась.

1. T.H. Hsieh et al, Topological crystalline insulators in the SnTe material class // Nature Commun. 2012, V.3, №. 982.

2. Xu S et al, Observation of a topological crystalline insulator phase and topological phase transition in $Pb_{1-x}Sn_xTe$ // Nature Commun. 2012 V.3, №.1192.

3. Кавеев А.К. и др. Структурные свойства тонких пленок кристаллического топологического изолятора $Pb_{0.7}Sn_{0.3}Te$

на Si(111) // Физика и техника полупроводников, 2021. Т. 55, №. 8. С.625-628.

4. Кавеев А.К. и др. Оптимизация буферного диэлектрического слоя для создания малодефектных эпитаксиальных пленок топологического изолятора $Pb_{1-x}Sn_xTe$ с $x \geq 0.4$ // Физика и техника полупроводников, 2022. Т. 56, №. 7. С.642-645.

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Аль-Камали М.Ф.С.Х.

НИИ «Техническая керамика и наноматериалы», ГГТУ им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь
marwan_ye2@gstu.by

Современные исследования сосредоточены на разработке наноструктурированных покрытий для плазмонного поглощения, используемых в солнечной энергетике, электронике и катализе. Развиваются методы импульсного лазерного и электронно-лучевого испарения для работы с малыми мишенями. Ключевым требованием является высокая однородность исходной мишени, что достигается с помощью чистых компонентов и аэросила в качестве матрицы-носителя.

В данной работе используются компоненты химической чистоты не ниже марки «осч» и аэросил в качестве матрицы-носителя для легирующих добавок, что обеспечивает молекулярную однородность. Для получения порошков $SiO_2:CuO$ применялся золь-гель метод с аэросилом А-380 SiO_2 (чистый; по ГОСТ 14922-77) и азотнокислой медью $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (чистой, по ГОСТ 4163-68). В работах [1,2] подробно описаны технологии и механизмы получения микропорошков и их последующее преобразование в таблетированные мишени для ионного распыления.

Из этих полученных мишеней, методом ионно-лучевого распыления, формировали тонкие пленки $SiO_2:CuO$. Установка включает вакуумный пост и двухлучевой ионный источник для ионной очистки подложек и распыления материала. Перед началом процесса камера откачивается до 10^{-3} Па, затем выполняется ионная очистка подложек с газом Ar. Мишень $SiO_2:CuO$ очищается от загрязнений, после чего распыление осуществляется ионами Ar^+ с энергией 1300 эВ. Нанесение слоев происходит в смеси газов Ar/ O_2 с изменяемым содержанием кислорода (0%, 50% и 100%) при контролируемом расходе. Режимы распыления включают напряжение 5 кВ и ток 200 мА. После нанесения пленки ее толщина определяется с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08, а результаты представлены в таблице 1.

Табл. 1. Расход газов и режим нанесения плёнок в вакууме для формирования покрытий типа $SiO_2:CuO$ и их геометрическая толщина

Состав мишень	Тип и концентрация распыленного газа	Количество газа мл/минут	Время распыления, мин.	Показатель преломления, n	Толщина, нм		
					ПОИ-8	Эллипс-ометр	СЭМ
$SiO_2:CuO$ (1Si : 0,40Cu)	100 % Ar .	Ar=21	5	1,657	61,2	45,16	89,3
	50% Ar , 50% O_2	Ar=11, O_2 =14	18	1,618	55,2	72,08	95,2
	100% O_2	O_2 =32	32	1,620	50,6	99,10	101

Исследование наноструктурированных пленок $SiO_2:CuO$ с помощью метода EDX подтвердило соответствие концентрации ионов меди заданному уровню. Морфология пленок демонстрирует однородность с легкой «зернистостью» из-за пористости мишеней. СЭМ-изображения показывают плотную структуру пленки толщиной около 100 нм, что согласуется с данными интерферометрического профилометра ПОИ-08 (таблица 1). Рентгенофазовый анализ указывает на восстановление меди до Cu^{2+} в аргоновой атмосфере, замедляемое кислородом, что приводит к окислению ионов при его увеличении. Можно предположить, что в инертной среде при ионно-плазменном напылении ионы Cu^{2+} захватывают электроны и переходят в состояние Cu^+ (кривая 2, рисунок 2). С увеличением содержания кислорода процесс восстановления ионов меди компенсируется их окислением (кривая 3, рисунок 2). Подобный механизм восстановления ионов титана описан в работе [2].

Для проверки соответствия концентрации ионов меди в пленке и мишени был выполнен анализ EDX. Результаты, представленные на рисунке 3, показывают два пика для меди, что может указывать на различия в валентности ионов меди в пленке.

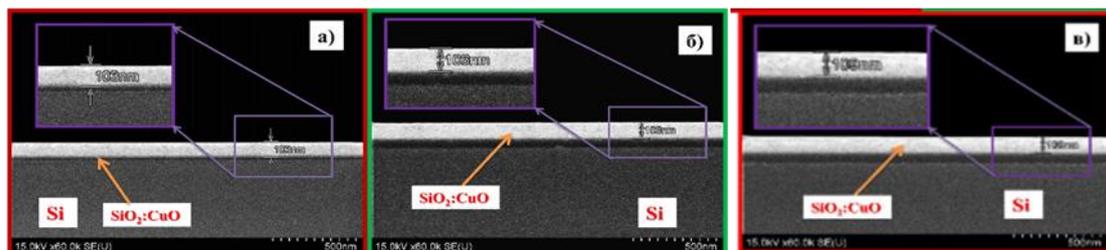


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности скола тонкой пленки, нанесенной методом ионно-лучевого распыления мишени состава $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ на подложке из полированного кремния при различном составе рабочего газа: а – Ar 100%, б – 50% Ar и 50% O_2 , в – 100% O_2

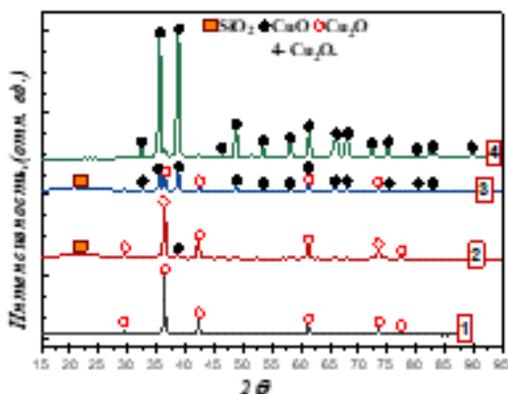


Рис. 2. РФА-спектры плёнок состава $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (молярное отношение $\text{Si} : \text{Cu} = 1 : 0,40$); 1 – Cu_2O ; 2 – плёнка $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ сформированная в атмосфере 100% аргона; 3 – плёнки $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ сформированная в атмосфере 50% аргона и 50% кислорода; 4 – CuO

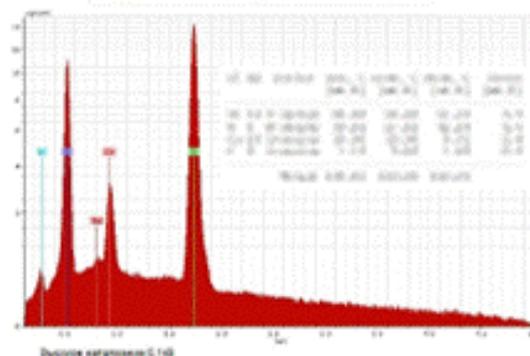


Рис. 3. EDX пленки $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$ (1 : 0,40) сформированной в атмосфере 100% Ar

Полученные наноструктурированные пленки $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ демонстрируют высокую однородность и соответствие заданным химическим свойствам. Эффективность методов золь-гель синтеза и ионно-лучевого распыления подтверждена экспериментальными данными, что открывает перспективы для их применения в различных областях, таких как электроника и оптика. Подходы к контролю условий синтеза и нанесения позволили достичь желаемых характеристик пленок, что является основой для дальнейших исследований в этой области.

1. Аль-Камали М. Ф. С. Х. и др. Мишени $\text{SiO}_2:\text{CuO}$ (Cu^0) для нанесения тонких пленок ионно-лучевого распыления, полученные золь-гель методом // Докл. нац. акад. наук Беларуси. 2022. Т. 66, № 3. С. 348–355.

2. Аль-Камали М. Ф. С. Х. и др. Формирование композиционных покрытий ионно-лучевым распылением мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезёма, содержащих соединения меди // Вестник Гродненского государственного университета имени Янки Купалы. 2022. Т. 12, № 2. С. 14–23.

Работа выполнена в рамках задания 2.2.6 ГПНИ «Конвергенция-2025» (подпрограмма «Микромир, плазма и Вселенная»), финансируемого из средств республиканского бюджета по государственным программам научных исследований на 2021–2025 гг. в Республике Беларусь.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, профессору Бойко А.А. за помощь в проведении исследований и интерпретации полученных результатов.

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИС[3-(ТРИМЕТОКСИСИЛИЛ)ПРОПИЛ]АМИНОМ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Артемьева В.А.^{1,2}, Евдокимова Е.Н.², Голубева Н.К.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
veranikaartemeva@gmail.com

В настоящее время активно разрабатываются различные гидрофобные покрытия для защиты поверхности металлов от коррозии и биообрастания. Так как гидрофобные покрытия имеют низкое сродство к воде, они препятствуют образованию бионаростов на поверхности металлических конструкций. Одним из способов повышения гидрофобности является введение в состав покрытий

различных добавок. К примеру, в качестве такой добавки часто используются детонационные наноалмазы (ДНА). Они легко подвергаются химической модификации из-за большого количества поверхностных групп, в том числе гидроксильных [1, 2].

Целью нашего исследования является синтез новой гидрофобной добавки на основе ДНА модифицированных бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином (БТМСПА).

Синтез осуществлялся за счёт взаимодействия ДНА и модификатора БТМСПА при массовом соотношении 1:3 согласно схеме, представленной на рисунке 1. Реакция проводилась при комнатной температуре в среде этанола при перемешивании в течение 24 часов. После окончания реакции модифицированные наноалмазы отделяли от раствора центрифугированием и промывали этанолом [3]. Полученные наночастицы были исследованы методом ИК-Фурье спектроскопии и СЭМ.

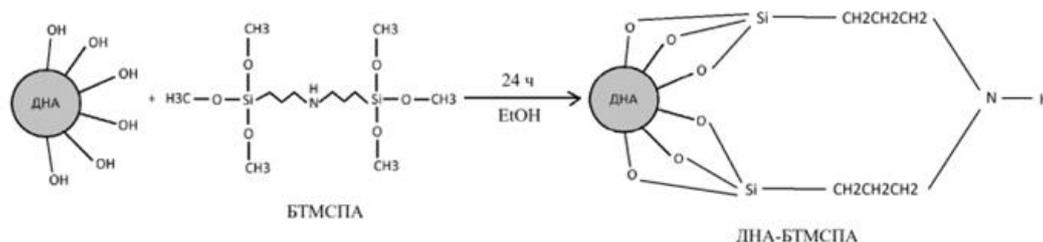


Рис. 1. Схема синтеза ДНА-БТМСПА

На следующем этапе работы синтезированные модифицированные ДНА-БТМСПА были введены в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы при 1, 3, 5 и 10 масс. % для дальнейшей оценки физико-механических и гидрофобных свойств.

Наибольшего угла смачивания (94°) удалось достичь в случае состава 5 масс. % модифицированных наноалмазов (рисунок 2).

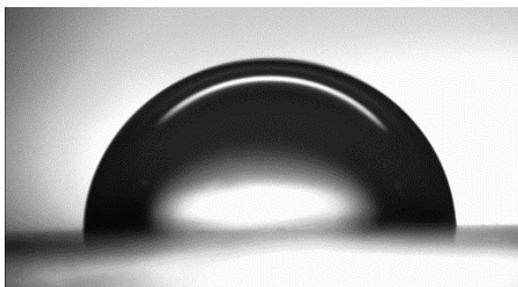


Рис. 2. Краевой угол смачивания состава с 5 масс. % ДНА-БТМСПА

В настоящее время проводятся исследования физико-механических и антикоррозионных свойств разработанных составов защитных покрытий.

1. A. Krueger, D. Lang Functionality is Key: Recent Progress in the Surface Modification of Nanodiamond [Электронный ресурс] // Название сайта: [Wiley online library]. [2012]. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201102670>

2. P. Rahmani, A. Shojaei, N. P. Tavandashi Nanodiamond loaded with corrosion inhibitor as efficient nanocarrier to improve anticorrosion behavior of epoxy coating [Электронный ресурс] // Название сайта: [ScienceDirect]. [2019]. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1226086X19306161?via%3Dihub>

3. P. Song, Y. Yu, Q. Wu, S. Fu Facile fabrication of HDPE-g-MA/nanodiamond nanocomposites via one-step reactive blending [Электронный ресурс] // Название сайта: [Springer Nature Link]. [2012]. URL: <https://link.springer.com/article/10.1186/1556-276X-7-355>

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ РАСТВОРА НА МОРФОЛОГИЮ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОМ ФОРМИРОВАНИИ

Василевская А.Э., Мошков А.И., Кецко А.И., Пономарева А.А.

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

336429@niuitmo.ru

Применение топливных элементов в энергетике открывает новые возможности для решения проблем, связанных с изменением климата и загрязнением окружающей среды. Наиболее распространены топливные элементы с протонообменной мембраной. Одним из популярных

материалов для таких мембран является Нафион. Однако полимеры, аналогичные Нафиону, имеют значительные недостатки, такие как гидрофобность, проницаемость для метанола и высокая стоимость [1]. В связи с этим актуально исследование альтернативных материалов для создания мембран с улучшенными свойствами и более доступной ценой. Особое внимание уделяется биополимерам, среди которых ацетат целлюлозы выделяется благодаря своей низкой стоимости, высокой проводимости протонов, лучшей гидрофильности по сравнению с Нафионом и непроницаемости для метанола, что сможет расширить применение топливных элементов [2].

Метод электрогидродинамической обработки позволяет создавать нановолокна с контролируемыми свойствами. Этот подход актуален для производства мембран из биополимеров, так как он обеспечивает возможность регулирования толщины волокон. Кроме того, электрогидродинамическая обработка позволяет добиться высокой однородности и равномерности структуры волокон, что важно для обеспечения стабильной работы мембран [3].

В рамках проведенных исследований были проанализированы растворы ацетата целлюлозы, ацетона и N,N-диметилформамида в соотношениях растворителей 4:6 и 6:4. Изучались растворы с концентрациями 6%, 8% и 12% ацетата целлюлозы. Для измерения напряжения сдвига использовался ротационный реометр Physica MCR 502 (Anton Paar, Австрия) с системой "цилиндр в стакане" C27. Скорость сдвига варьировалась от 0,1 до 1000 с⁻¹ при температуре раствора 25,0 ± 0,2 °С, поддерживаемой термостатическим модулем C-PTD200 с элементом Пельтье. Электрогидродинамическая обработка раствора ацетата целлюлозы проводилась на установке NANON-01A (Месс, Япония), которая распыляла раствор через иглу на алюминиевый коллектор при комнатной температуре и различных скоростях подачи.

Морфология полученных наночастиц была исследована с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega-3 (Tescan, Чехия). Анализ морфологии полимера позволил определить оптимальные параметры процесса и характеристики растворов для создания мембран. В результате обработки были получены сферические наночастицы ацетата целлюлозы, а при увеличении концентрации наблюдалось формирование волоконных структур. Переход от распыления к образованию волокон может быть связан с изменением вязкости раствора и концентрации макромолекул, что приводит к образованию волоконной структуры.

Полученные результаты могут способствовать снижению затрат на производство мембран и улучшению их качества. Это сделает топливные элементы более доступными и эффективными, а также повысит интерес к возобновляемым источникам энергии.

1. Abdelkareem M. A. et al. Environmental aspects of fuel cells: A review //Science of The Total Environment. 2021. Т. 752. С. 141803.
2. Muhmed S. A. et al. Emerging chitosan and cellulose green materials for ion exchange membrane fuel cell: a review //Energy, Ecology and Environment. 2020. Т. 5. С. 85-107.
3. Wilk S., Benko A. Advances in fabricating the electrospun biopolymer-based biomaterials //Journal of Functional Biomaterials. 2021. Т. 12. №. 2. С. 26.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ КОМПЛЕКСНОЛЕГИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБНЫХ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПЛАВОВ ЛЕГКОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

Гареев Д.В., Пряхин Е.И.

*Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия
denis.gareev.1998@mail.ru*

Использование покрытий на изделиях машиностроения, работающих под воздействием коррозии и истирающих нагрузок, позволяет значительно повышать их ресурс работы, при этом исключив использование высоколегированных дорогостоящих сталей. Особенно важно применение специальных покрытий для различного вида трубопроводных систем в нефтехимических, пищевых и фармацевтических производствах. Например, движение потока катализатора через установку каталитического крекинга нефтеперерабатывающих заводов вызывает обширную внутреннюю эрозию трубопроводов. Стенки и внутренние детали оборудования подвергаются риску коррозионных и эрозионных потерь материала. Эрозия в установке каталитического крекинга может напрямую ограничить срок непрерывной работы примерно до 5 лет, прежде чем потребуется ремонт или замена внутренних компонентов [1].

Покрытия уже много десятилетий широко используются в трибологических приложениях для защиты различных инструментов и деталей от износа. Разработка износостойких покрытий началась в 1960-х годах с применением методов химического осаждения из паровой фазы (CVD) и физического осаждения из паровой фазы (PVD) [2].

Диффузионное поверхностное легирование с использованием в качестве транспортной системы легкоплавких металлов, является одной из наиболее эффективных технологий упрочнения стальных изделий, позволяющая существенно повысить их эксплуатационные характеристики. Этот процесс основан на диффузии атомов легирующего металла из расплава в поверхностный слой стали. В результате образуется диффузионный слой, имеющий измененный химический состав и структуру, характеризующийся повышенной твердостью, износостойкостью и сопротивляемостью коррозии покрытия по сравнению с основным материалом [3].

Технология легирования из жидкого расплава может быть использована для различных конструкционных и инструментальных сталей. Эта технология позволяет создавать однокомпонентные и многокомпонентные легирующие слои, в отличие от традиционных методов химико-термической обработки (например, цементации или азотирования). Наибольший интерес представляют легирующие элементы, такие как медь, вольфрам, никель, хром, молибден и титан [3]. Каждый из этих элементов вносит свои уникальные характеристики в структуру стали. Это открывает новые горизонты для улучшения свойств материалов, что особенно актуально в условиях современного производства.

В качестве транспортного расплава был выбран эвтектический сплав висмута со свинцом в соотношении 44,5 % и 55,5% соответственно. Данный сплав обладает всеми необходимыми свойствами для функционирования в качестве транспортного расплава: сравнительно низкая температура плавления; достаточная химическая инертность по отношению к используемым диффузантам и обрабатываемому материалу; достаточная растворимость используемых диффузентов в расплаве; обеспечение направленного изотермического переноса диффузентов на поверхность обрабатываемого материала, активация поверхности; устранение оксидных плёнок, препятствующих процессам диффузии, с поверхности обрабатываемого материала [4].

В соответствии с исследованиями, проведенными в работе [3], легирование Cr+Ni способствует улучшению прочностных характеристик стальных изделий, а добавление к ним титанового компонента позволяет уменьшить зернистость структуры и повысить уровень механических свойств. Дополнительное легирование поверхности молибденом позволит увеличить стойкость к сульфидному растрескиванию формируемого покрытия.

Таким образом, комплексное легирование с использованием хрома, никеля, титана и молибдена открывает возможности для создания высококачественных и долговечных диффузионных покрытий для различных отраслей промышленности.

Важно отметить, что пропорции легирующих элементов играют ключевую роль в достижении желаемых свойств. Например, избыточное количество какого-либо компонента может привести к ухудшению механических характеристик или коррозионной стойкости. Поэтому технологии легирования требуют тщательного контроля и экспериментов для достижения оптимального сочетания.

Нанесение диффузионного покрытия будет осуществляться с помощью индукционного нагрева металлического изделия. Использование индукционного нагрева позволяет изменять в желаемую сторону химический состав, нано- и микроструктуру поверхностного слоя металлоизделий, а также такие потребительские свойства защитных покрытий как микротвердость, ударная вязкость, коррозионная стойкость [5]. Результаты работы могут применяться для нанесения диффузионных защитных покрытий на металлические изделия, применяемые в тяжелых условиях эксплуатации, например, установка каталитического крекинга нефтеперерабатывающих заводов.

1. Murphy M.A. Analysis, calculation techniques predict FCC erosion and fluidization//Oil & Gas Journal. 1994. 92. 8. p 54.

2. Hoornaert, T., Hua, Z.K., Zhang, J.H. (2009). Hard Wear-Resistant Coatings: A Review. Advanced Tribology. Springer, Berlin, Heidelberg.

3. Михайлов А.В. и др. Технологические особенности поверхностного легирования металлических изделий Cr-Ni комплексами в среде расплавов легкоплавких металлов // Черные металлы. 2023. № 2. С.58-65.

4. Сивенков А.В. Химико-термическая обработка сталей в среде легкоплавких растворов//Записки Горного института. 2014. Т. 209. С. 244-248.

5. Кубанцев В.И. и др. Изготовление металлокомпозиционных защитных покрытий способом термодиффузии в переменном электромагнитном поле // Вопросы материаловедения. 2014. № 3(79). С. 47-59.

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДА ХАММЕРСА ДЛЯ СИНТЕЗА ОКСИДА ГРАФЕНА (GO) И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА (rGO) С КОНТРОЛИРУЕМОЙ СТЕПЕНЬЮ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Глазкова Д.А., Смирнов Е.А.

Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

368025@niuitmo.ru

Графен оксид (GO) и его восстановленная форма (rGO) представляют собой перспективные двумерные слоистые наноматериалы. Оба материала имеют функциональные группы (=O, -OH, -O-, -COOH) на поверхности, количество которых отличается для GO и rGO [1]. Благодаря функциональным группам, они хорошо растворимы в полярных растворителях и имеют высокие характеристики проводимости [2], что делает их уникальными для биомедицинских, электронных и энергетических применений [3].

Одним из основных методов получения GO и затем rGO является метод Хаммерса [4] с последующим восстановлением [5].

В данной работе предложен процесс модернизации метода Хаммерса путем использования графитового стержня вместо порошка графита для получения максимально крупных хлопьев оксида графена (GO), а затем его контролируемого восстановления до (rGO) при помощи NaBH_4 , $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$, NH_2OH . Полученные образцы GO и rGO были изучены с использованием методов рентгенофазового метода анализа (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), термогравиметрии (TG), которые подтвердили формирование GO/rGO. Варьирование степени восстановления проводили для последующего предсказания зависимости свойств гидрофобности/гидрофильности, а также электрической проводимости от количества функциональных групп.

В дальнейшем планируется создать тонкие проводящие маты из полученных образцов, что станет важным шагом в развитии новых функциональных материалов с улучшенными свойствами в области электрохимии.

1. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // Nat. Mater. 2007. Т. 6. № 3. С. 183–191.
2. Hummers W. S., Offeman R. E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. Т. 80. № 6. С. 1339.
3. Kotakoski J. Atomic and electronic structure of graphene // Graphene Prop. Prep. Charact. Appl. 2 Ed. 2021. С. 15–26.
4. Lavin-Lopez M. D. P. и др. Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. Т. 55. № 50. С. 12836–12847.
5. Wu J. и др. Graphene oxide for photonics, electronics and optoelectronics // Nat. Rev. Chem. 2023. Т. 7. № 3. С. 162–183.

СИНТЕЗ ПОЛИУРЕТАНОВОГО ФОРПОЛИМЕРА С УЛУЧШЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Грахов Д.А., Дринберг А.С.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Однокомпонентные полиуретановые форполимеры играют ключевую роль в производстве защитных покрытий, клеев и упаковочных материалов. Однако, существует ряд проблем, ограничивающих их более широкое применение: ограниченный срок хранения, увеличение вязкости при хранении, экологическая безопасность. В данной работе была предпринята попытка синтеза полиуретанового форполимера с увеличенным сроком хранения и улучшенными эксплуатационными характеристиками [1, 2].

В результате проведенных синтезов были получены следующие результаты:

- Увеличение срока хранения: разработанный форполимер сохраняет стабильность до 6 месяцев, что вдвое превышает стандарт.
- Снижение вязкости: минимизация побочных реакций (образование мочевиновых и аллофанатных групп) позволила сохранить исходную вязкость [3].
- Эксплуатационные характеристики: покрытие отличается высокой прочностью, эластичностью и устойчивостью к химическим и механическим воздействиям.
- Экологическая безопасность: снижение токсичности за счёт удаления изоцианатов и применения безопасных стабилизаторов.

Результаты превосходят данные российских и европейских исследований по стабильности

хранения и экологической безопасности. Разработанный полиуретановый форполимер соответствует промышленным требованиям и экологическим стандартам. Данный материал перспективен для применения в оптоволоконных технологиях, упаковочных материалах и строительных и противопожарных покрытиях [4]. В дальнейшем планируется исследовать возможность адаптации метода для других типов полиуретановых материалов.

1. Грахов Д.А. и др. Разработка технологии синтеза однокомпонентных полиуретановых форполимеров. ЛКМ № 11, 2024, С. 19-23.

2. Грахов Д.А. и др. Изучение проблемы получения пленкообразующих материалов на основе однокомпонентных полиуретановых форполимеров. Инновационные материалы и технологии в дизайне // Сборник материалов X Всероссийской научно-практической конференции с участием молодых ученых памяти профессора О. Э. Бабкина. СПб, 2024. С.-15-17.

3. Зингер П.А. Полиуретаны для антикоррозийной паро- и гидрозащиты // Пластич. массы. 2008. № 3.

4. Павлович А.В. и др. Состав и свойства огнезащитных вспучивающихся лакокрасочных покрытий. М: ООО «ЛКМ-пресс», 2020. – 400 с.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДВУХ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЦИРКОНАТОВ РЗЭ – ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОБАРЬЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Гуськов А.В., Гагарин П.Г.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия
gagarin@igic.ras.ru

Перспективными веществами для защитных покрытий (ТВС/ЕВС) рабочих деталей турбин газоэнергетических установок и авиационных двигателей признаны цирконаты редкоземельных элементов структурного типа пирохлора $RE_2Zr_2O_7$ [1], однако недостаточно высокий КТР и низкая вязкость разрушения ограничивают их практическое применение [2]. Это обстоятельство привлекло внимание материаловедов к многокомпонентным оксидам на основе цирконатов РЗЭ. В результате исследований показано, что сочетание разных РЗЭ в катионной подрешетке, которое вносит искажения в кристаллическую структуру, способно значительно улучшить функциональные свойства цирконатов благодаря синергетическому эффекту, а именно – ограничить рост зерен, повысить вязкость разрушения, уменьшить теплопроводность, увеличить КТР и улучшить коррозионную стойкость [3]. Целями настоящей работы явились синтез двух- и многокомпонентных цирконатов РЗЭ структурного типа пирохлора и измерение молярной теплоемкости при 300-1800 К. Синтез сложных цирконатов РЗЭ проводили методом обратного осаждения гидроксидов с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом с контролем процесса синтеза методами ДСК/ТГ, РФА и морфологии поверхности с помощью РЭМ. В результате установлено, что взаимодействие компонентов происходит уже на стадии обезвоживания и сопровождается частичной потерей гидроксильных групп в виде воды, однако вид дифрактограммы характерен для аморфного состояния. Последующий нагрев до температуры 700-770°C приводит к дополнительному удалению гидроксильных групп и взаимодействию ионов RE^{3+} и Zr^{4+} с выделением тепла и образованием метастабильной наноразмерной фазы дефектного флюорита $Fm3m$, содержащей остаточные гидроксильные группы. Наноразмерность частиц полученных сложных оксидов подтверждена анализом дифрактограмм по Шереру – расчеты показали, что размеры областей когерентного рассеяния заметно меньше общепринятого нижнего предела для кристаллических систем. Образование равновесной кристаллической фазы структурного типа пирохлора $Fd3m$ происходит только после нагрева до температуры ~1500°C и окончательного удаления гидроксильных групп (что сопровождается хорошо регистрируемой потерей массы). Образцы цирконатов сложных РЗЭ для измерения теплоемкостей были подвергнуты окончательному отжигу при температуре 1700°C в течение 4 ч. Анализ дифрактограмм показал однофазность полученных твердых растворов структурного типа пирохлора. Рассчитанные параметры кубических решеток удовлетворительно совпадают со средним арифметическим значением для составляющих простых оксидов РЗЭ.

Молярные теплоемкости твердых растворов измерены методом сканирующей калориметрии на установке термического анализа DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch и представлены в таблице в сравнении с ранее полученными коэффициентами уравнения Майера-Келли.

Табл.1. Теплоемкость цирконатов РЗЭ $C_p=A+B \times T-C/T^2$, Дж/(моль·К), $T=300-1800$ К

Оксид	A	B	C	Интервал	Источник
La ₂ Zr ₂ O ₇	254.0	0.039840	3893980	330-1400 К	[4]
La ₂ Zr ₂ O ₇	256.1	0.032550	3999283	300-1800 К	наст. работа
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	280.5	0.030722	4880963	300-1400 К	[4]
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	274.6	0.028317	4618801	300-1800 К	наст. работа
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	311.0	0.002660	7765115	300-1400 К	[4]
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	261.9	0.047640	5113180	300-1400 К	[4]
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	252.1	0.048731	3948357	300-1800 К	наст. работа
Y ₂ Zr ₂ O ₇	255.2	0.031591	4367757	300-1800 К	наст. работа
LaGdZr ₂ O ₇	253.8	0.032441	3694211	300-1800 К	наст. работа
(LaSmGd) _{2/3} Zr ₂ O ₇	256.5	0.035286	3709212	300-1800 К	наст. работа
(LaSmGdY) _{1/2} Zr ₂ O ₇	254.9	0.035447	3738716	300-1800 К	наст. работа
(LaNdSmGdY) _{2/5} Zr ₂ O ₇	253.8	0.038018	3654596	300-1800 К	наст. работа

Установлено, что модельные расчеты теплоемкости цирконатов РЗЭ из данных по теплоемкостям простых оксидов РЗЭ и циркония вносят существенную погрешность в величину высокотемпературной теплоемкости, что может внести искажения при оценке термодинамической стабильности материалов на их основе.

1. Fergus J.W. // Metallurgical and Materials Transactions E. 2014. V. 1. P. 118-131.
2. Zhang J., Guo X., Jung Y.G, Li. L., Knapp J. // Surf. Coat. Technol. 2017. V.323. P. 18–29.
3. Tian Y., Zhao X., Sun Z., et al. // Ceram. Int. 2024. V. 50. P. 19182-19193.
4. Гуськов В.Н., Гавричев К.С., Гагарин П.Г., Гуськов А.В. // ЖНХ, 2019, Т.64, С.1072-1088.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-73-10011, <https://rscf.ru/project/24-73-10011/>, с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СВЯЗУЮЩИХ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УФ – ОТВЕРЖДАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ МАГИСТРАЛЬНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Дунаев В.М., Дринберг А.С.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Современные технологии получения промышленных покрытий требуют принятия новых решений и подходов. Применение ультрафиолетовых (УФ) отверждаемых материалов для трубной промышленности, как раз и соответствуют этим требованиям. Они широко используются в различных отраслях промышленности, в том числе для создания антикоррозионных защитных транспортных покрытий для защиты магистральных трубопроводов в нефтегазовой отрасли [1, 2].

Было проведено подробное изучение и анализ плёнообразующих веществ разных типов, которые используются при разработке УФ-отверждаемых антикоррозионных материалов. Исследовано их влияние на их рабочие характеристики и долговечность готовых покрытий.

В работе были применялись различные типы олигомеров: акрил-уретаны, эпокси-акрилаты, полиэфир-акрилаты производства ООО «ЭНАМЕРУ» [3].

Было проведено исследование активных разбавителей с различным количеством функциональных групп на рабочие характеристики и долговечность получаемых покрытий. Исследовались мономеры с одной, двумя и тремя функциональными группами.

Разработано более 20 рабочих формул для УФ-отверждаемого покрытия. Проведены испытания полученных образцов согласно ГОСТам и отраслевым требованиям.

Изучено воздействие состава и количества плёнообразующего вещества, а также активных разбавителей на физико-механические свойства покрытий, срок их службы и долговечность

Была выбрана оптимальная формула антикоррозионного покрытия, которая включает только необходимые компоненты при минимальной стоимости сырья. Эта формула полностью соответствует требованиям к защитным покрытиям, обеспечивая срок службы и долговечность не менее трёх лет в условиях морского климата.

1. Дунаев В.М. и др. Перспективные направления исследований и разработок в технологии синтеза акрилуретановых плёнообразующих материалов ультрафиолетового отверждения//ЛКМ, № 4, 2024, С. 28-31.
2. Бабкин О.Э. Полимерные покрытия УФ-отверждения: Уч. пособие.-СПб.: изд. СПбГУКиТ, 2012.-45 с.
3. Ando M. et al. Synthesis of polymer materials by low energy electron beam. I. Polyurethane- acrylate materials prepared by the EB and the UV solid- state polymerization//J. Appl. Polym. Sci., 1987, Vol. 33 No. 5, pp. 793-807.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО СЛОЯ ЭЛЕКТРОЛИТА SSZ НА ТРУБЧАТОЙ ОСНОВЕ ТОТЭ РАЗЛИЧНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ

Ичетовкина В.А.¹, Опарина Д.В.¹, Чикишев С.А.¹, Ичетовкин З.Н.^{1,2}, Бервицкая О.С.¹,
Строева А.Ю.¹, Кузьмин А.В.^{1,2}

¹Вятский государственный университет, Киров, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
victoria.ichetovkina@gmail.com

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) обладают существенными преимуществами перед традиционными источниками электроэнергии: высокий КПД, гибкие требования к составу топлива, экологичность, автономность и др. В последние годы, актуальной задачей является снижение толщины электролитного слоя ТОТЭ с целью повышения их мощностных характеристик. Анод-поддерживающие конструкции ТЭ позволяют формировать тонкопленочный электролит. Получение плотной пленки электролита осуществляется путем совместного спекания с анодными слоями при температурах выше 1400°C, в следствие чего существуют трудности в сохранении необходимой пористости анодной основы и функционального анодного слоя.

В работе было изучено влияние пористости трубчатой анодной основы состава NiO:YSZ = 60:40 мас.% на морфологию функционального анодного слоя и формирование газоплотной электролитной пленки $Zr_{0.889}Sc_{0.2}Y_{0.02}O_{2.108}$ (SSZ). Пористость анодной подложки задавали количеством порообразователя. Функциональный анодный слой состава NiO:YSZ = 56:44 мас.% и электролитный слой наносили методом окунания и спекали совместно при 1450 °С.

Показано (рис.1), что пористость подложки определяет толщину функционального анодного слоя. Чем она выше, тем толще формируется анодный слой. Увеличение пористости анода привело к увеличению доли закрытых пор в слое электролита с 3% до 10%.

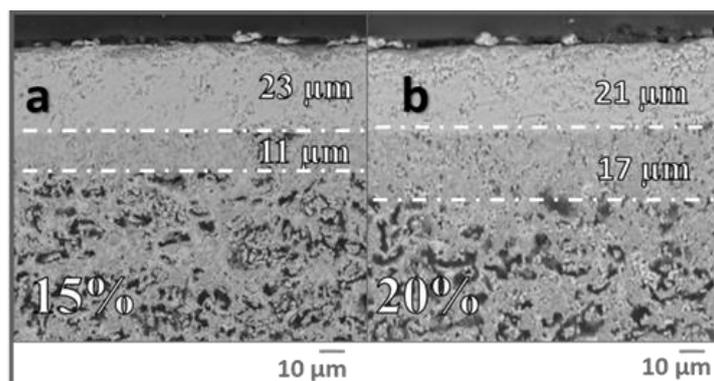


Рис. 1. РЭМ изображение поперечного сечения полуэлемента состоящего из электролита SSZ (верхний слой), функционального анодного слоя и анодной трубчатой подложки с 15% порообразователя (а); 20% порообразователя (б)

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

САМОСБОРКА КОРОТКОЦЕПНЫХ ОЛИГОПЕПТИДОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ДАННЫМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Камалетдинова А.А.¹, Морозова А.С.², Кудрявцева Е.О.², Зиганшина С.А.², Бухараев А.А.²,
Зиганшин М.А.³

¹Институт физики Казанского федерального университета, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

³Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета,
Казань, Россия

amina.kamaletdinova2003@yandex.ru

Биомолекулярная самосборка – популярное направление, используемое при изготовлении биоматериалов и наноматериалов, которые находят применение в биологии, медицине и нанотехнологии. Олигопептиды позволяют создать такие биологические наноматериалы. Благодаря

способности к самоорганизации и самосборке олигопептиды являются широко используемым объектом исследования. Особый интерес для исследований представляют циклические пептиды. Материалы на их основе имеют перспективы применения в различных областях: доставке лекарств, химиотерапии рака, накоплении энергии, изготовлении оптических волноводов.

В настоящей работе, с помощью метода атомной-силовой микроскопии исследована самосборка циклических дипептидов на основе фенилаланина и аланина в тонких пленках на поверхности подложек с целью изучения процесса самосборки циклических дипептидов с формированием кристаллических структур.

В качестве объекта были использованы циклические дипептиды аланил-фенилаланин (*цикло*(Ala-Phe) и фенилаланин-аланил (*цикло*(Phe-Ala)). В качестве подложек были использованы гидрофильные кремниевые пластины. Для получения плёнок циклических дипептидов на поверхность подложки наносили 10 мкл раствора олигопептида, с последующим испарением растворителя. Сушку раствора на подложке проводили несколькими способами: при самостоятельном испарении растворителя на подложке, методом принудительной сушки теплым воздухом (45°) и методом вращающейся подложки. Для насыщения пленок олигопептидов парами использовались разные растворители: этанол, метанол и вода.

Было установлено, что только на поверхности образца, полученного методом вращающейся подложки, образовались мелкие структуры, которые подходили для насыщения парами органических соединений. Насыщение парами органических соединений приводит к образованию структур. Установлено, что порядок следования аминокислотных остатков в дипептидах *цикло*(Ala-Phe) и *цикло*(Phe-Ala) оказывает существенное влияние как на изначальную пленку дипептидов, так и на формирование кристаллических структур после насыщения парами органических соединений.

Полученные данные могут быть использованы для улучшения процессов получения органических структур на основе циклических олигопептидов, которые могут быть применены в биомедицине, энергетике и т.д.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ «КазНЦ РАН» (Морозова А.С., Кудрявцева Е.О., Зиганишина С.А., Бухараев А.А.), а также за счет средств программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (Зиганишин М.А.). АСМ измерения выполнены на оборудовании Solver P47 Pro ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПЛЁНОК SnO₂

Кушакова А.И.¹, Коваленко А.С.², Николаев А.М.², Шилова О.А.^{1,2}

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
anastasia.kushakova@mail.ru

Модифицированный диоксид олова (SnO₂) с высокой электропроводностью является одним из наиболее эффективных электронно-транспортных слоёв (ETL) для перовскитовых солнечных батарей [1]. Свойства ETL зависят от условий его синтеза. Золь-гель метод выделяется своей простотой, низкой стоимостью и возможностью контроля состава и структуры материала, что делает его перспективным для получения тонких пленок. Цель данной работы – синтез тонких пленок SnO₂ из золь-гель систем на основе хлорида олова (II) (SnCl₂) и этанола, а также исследование влияния температуры обработки на их состав.

Для приготовления золя 0,1 моль SnCl₂·2H₂O растворяли в 100 мл этанола при комнатной температуре с постоянным перемешиванием. Полученный золь стабилизировали в течение 24 часов при комнатной температуре. Затем методом «spin-coating» формировали тонкие пленки на стеклянных подложках (скорость вращения подложек – 1500 об/мин, время формирования пленок – 30 секунд), что обеспечивало равномерное распределение золя по поверхности подложек. Полученные пленки сушили при комнатной температуре в течение 1 часа. Термообработку пленок проводили при температурах: 100°C, 200°C, 300°C и 500°C в течение 30 мин.

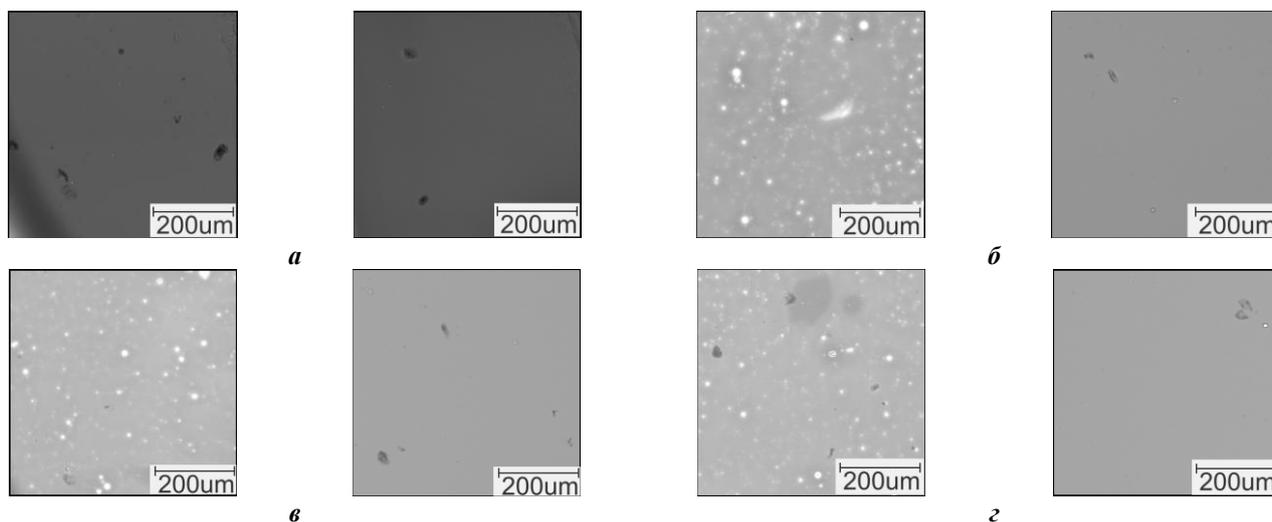


Рис. 1. СЭМ-изображения (в режиме обратно рассеянных электронов) плёнок (слева) и стекла подложки (справа) при температурах термообработки: *а* – 100°C, *б* – 200°C, *в* - 300°C, *г* - 500°C

1. Jiang L. et al. Efficient and stable perovskite solar cells via oxalic acid doped SnO₂ nanocrystals with surface-defect passivation // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024. Vol. 702, P. 2, 135052.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 2D НАНОКРИСТАЛЛОВ NiCo-СДГ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТРИЦ CuO, КАК ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АСИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Лобинский А.А., Канева М.В., Мартинсон К.Д.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
lobinski.a@mail.ru

Одной из актуальных проблем современной химии материалов является создание новых высокоэффективных электродных материалов для устройств хранения энергии. К перспективным источникам энергии можно отнести асимметричные суперконденсаторы, в которых на катоде накопление энергии происходит в двойном электрическом слое, а на аноде за счет протекания фарадеевских процессов. Сочетание двух механизмов накопления энергии позволяет достичь баланса между плотностью энергии и плотностью мощности, что делает их перспективными для широкого круга применения.

Основной задачей при разработке подобных устройств является создание новых электродных материалов, позволяющих повысить удельную энергию и мощность до значений, близких к теоретическим. Это объясняет актуальность разработки новых процессов и методов синтеза электродных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками, недорогих и экологически безопасных в производстве и утилизации. Электроды на основе мезопористых оксидов переходных металлов представляют большой интерес благодаря наличию большого количества активных центров и каналов диффузии ионов, что обуславливает высокие скорости переноса электронов и теоретические значения удельной емкости, однако ограниченная площадь поверхности отрицательно сказывается на их производительности на практике.

В данной работе впервые было предложено использовать комбинацию методов послойного синтеза и растворного горения для получения нанокompозитного материала. На первом этапе синтеза с применением методики растворного горения были получены мезопористые матрицы CuO. Далее на их поверхность был нанесен слой двумерных сверхтонких нанокристаллов NiCo-СДГ с помощью методики послойного синтеза.

Комбинация мезопористого оксида CuO со слоем двумерных нанокристаллов NiCo-СДГ формирует своеобразную трехмерную структуру (Рис. 1), которая позволяет значительно увеличить удельную поверхность электроактивного материала, что благоприятно влияет на его электрохимические свойства. Кроме того, наблюдается проявление синергетического эффекта между NiCo-СДГ с высокой реакционной способностью и CuO с высокой проводимостью. После оптимизации условий синтеза удельная емкость композита CuO/NiCo-СДГ, оказалась существенно выше, чем у материалов CuO и NiCo-СДГ по отдельности.

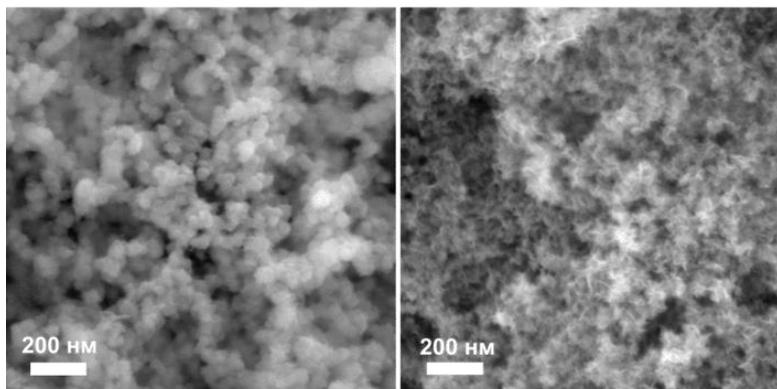


Рис. 1. СЭМ микрофотографии массива нанокристаллов NiCo-СДГ на поверхности мезопористых матриц CuO

Асимметричный суперконденсатор состава CuO/NiCo-СДГ//углеродная бумага был собран и протестирован в щелочном электролите 1М КОН. Композит показал высокую удельную емкость - 1225 Ф/г при плотности тока 1 А/г. Кроме того, асимметричный суперконденсатор проявил хорошую циклическую стабильность, сохранив 97 % удельной емкости после 1000 циклов заряда-разряда. Эти значения были достигнуты благодаря уникальной трехмерной структуре композита, который позволил увеличить удельную площадь поверхности и обеспечить большее количество активных центров.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 24-19-20060).

ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПЛЕНКИ VO₂ НА ПОДЛОЖКАХ Al₂O₃ И SiC

Неустроев И.Д., Цымбалюк А.А., Комлев А.Е., Судаленко Я.И.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В.И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

neustroev.ilay@gmail.com

В последнее время значительно вырос интерес к изучению материалов с нелинейными свойствами. Одним из таких материалов является диоксид ванадия (VO₂). Он претерпевает фазовый переход полупроводник-металл при температуре около 341 К, который сопровождается изменением значения удельного сопротивления до 5 порядков, перестройкой кристаллической решетки с моноклинной на тетрагональную, модуляцией пропускания электромагнитного излучения ИК-диапазона [1]. Указанные свойства позволяют использовать пленки диоксида ванадия в различных устройствах, таких как: мемристоры, СВЧ-переключатели, оптические приборы.

Наиболее простым способом управления состоянием таких приборов является переключение с помощью электрического тока. При протекании тока через пленку VO₂ в результате Джоуэлева нагрева выделяется тепло, которое становится причиной фазового перехода в пленке. Основным недостатком, ограничивающим применение данного способа управления, является высокое время переключения t_{switch} , которое складывается из времени нагрева t_{heat} и охлаждения t_{cool} . Если уменьшить t_{heat} возможно с помощью термостатирования устройства при температуре, близкой к температуре фазового перехода, то t_{cool} зависит от материала подложки, на которой была получена пленка VO₂. Подложка Al₂O₃ г-среза, обладающая низким значением теплопроводности (около 25 Вт/м·К), является наиболее распространенным материалом для осаждения пленок VO₂. Использование подложек с более высоким коэффициентом теплопроводности, таких как карбид кремния (SiC), позволяет более эффективно отводить тепло от поверхности пленки VO₂, тем самым снизить время остывания t_{cool} .

В данной работе исследована возможность повышения быстродействия устройств на основе пленок VO₂. Компьютерное моделирование проводилось в программном пакете COMSOL Multiphysics с использованием физических модулей Heat Transfer in Solids (теплоперенос в твердых телах) и Electric Currents (электрические токи), объединенных мультифизической связкой Electromagnetic Heating (электромагнитный нагрев). Геометрия модели показана на рис. 1 (а) и представляет собой следующую структуру: пленку VO₂ толщиной 200 нм с нанесенными на нее медными электродами толщиной 100 нм. В качестве подложек использовались Al₂O₃ и SiC толщиной

500 мкм. При моделировании применялись экспериментально полученные температурные зависимости сопротивления пленок VO_2 , осажденных на подложках Al_2O_3 и SiC (рис. 1 (б)).

Для решения задачи использовались следующие граничные условия: температура на нижней поверхности подложки $T_{stat} = 322$ К, один из электродов имеет нулевой потенциал, на второй подается управляющий импульс длительностью 10 мкс.

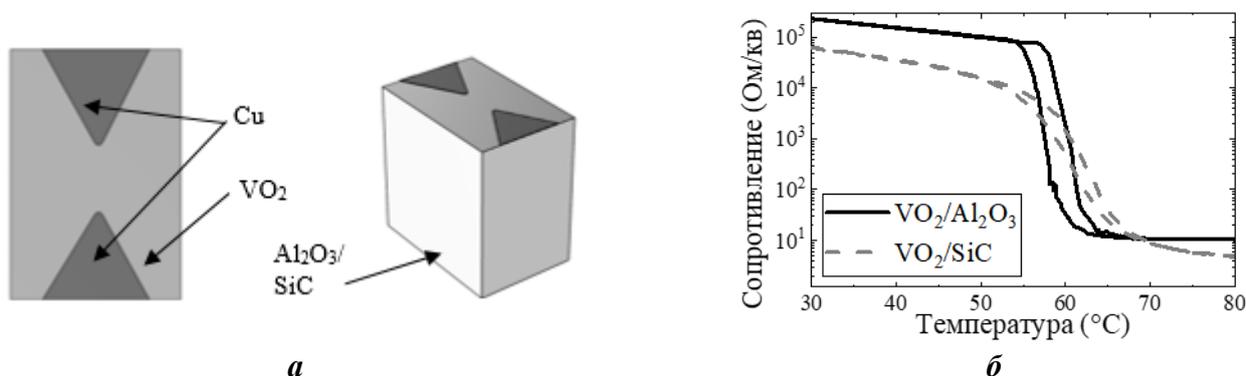


Рис. 1. (а) моделируемая структура, (б) температурные зависимости сопротивления пленок VO_2

Характерный вид полученных временных зависимостей сопротивления структуры приведен на рис. 2 (а). По данным зависимостям были определены параметры t_{heat} и t_{cool} как времена, за которые сопротивление структур изменилось в e и $2e$ раз. На рис. 2 (б) приведены зависимости времени переключения t_{switch} от мощности импульса для подложек Al_2O_3 и SiC наглядно демонстрирующие, что использование подложки SiC ведет к уменьшению времени переключения структуры. При мощности импульса 500 мВт t_{switch} снизилось на 39% (изменение сопротивления в e раз) и на 70% (изменение сопротивления в $2e$ раз). Также следует отметить снижение влияния мощности импульса на время переключения при использовании подложки SiC более чем в 4 раза (см. рис. 2 (б)).

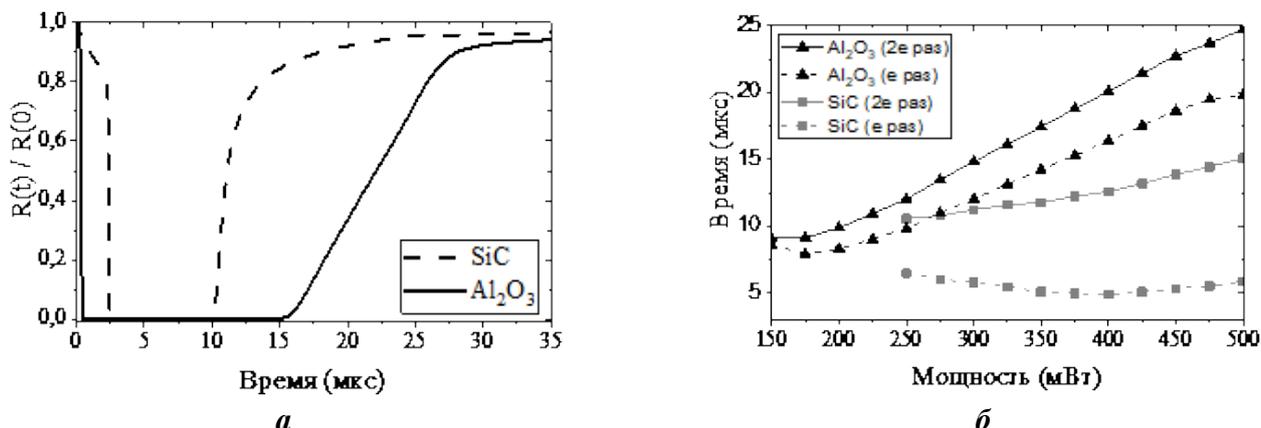


Рис. 2 (а) характерный вид зависимости сопротивления структуры от времени, (б) зависимости времени переключения структуры от мощности импульса для подложек Al_2O_3 и SiC

1. F. J. Morin. Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature // Physical Review Letters. 1959. Vol. 3. №. 1. Pp. 34–36.

УПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА КАК ОСНОВА СЕНСОРОВ ДЛЯ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Павлова А.А., Малеева К.А., Москаленко И.В., Ахундзянова А.О., Смирнов Е.А.
 Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
 pavlova@infochemistry.ifmo.ru

Рамановская спектроскопия или спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) является незаменимым методом идентификации молекул. С 1974 года [1] проведено множество исследований, связанных с усилением рамановского сигнала с помощью наночастиц (НЧ) золота из-за их способности к локализованному поверхностному плазмонному резонансу.

В данной работе задача усиления интенсивности сигнала рамановской спектроскопии решается простым подходом к самосборке НЧ золота без функционализации НЧ и использования ковалентных

линкернов. При этом синтез золей НЧ осуществляли классическими методами Френса [2] и Парка [3].

Коллоидные растворы наночастиц были охарактеризованы с помощью спектроскопии в УФ-видимой области и динамического светорассеяния. Оба метода показали, что НЧ имеют средний диаметр от 14 до 99 нм, при этом стабильны, так как дзета-потенциал находился в диапазоне -25 – 30 мВ.

Самосборку НЧ золота на интерфейсе проводили по методике [4], затем плёнку переносили методом «аквапринт» на твердые подложки (кремний, ИТО и др.), которые потом применяли для усиления слабого сигнала рамановского рассеяния. Используя атомно-силовую (АСМ) и сканирующую электронную (СЭМ) микроскопии, оценивали морфологию покрытий подложек наночастицами золота.

Усиливающие свойства подложек исследовали с помощью стандартной молекулы красителя родамин 6Ж, добавление которого вызывает появление характерных пиков усиленного рамановского рассеяния. Расчёт коэффициентов усиления (КУ) по линиям 1508 см⁻¹ и 1360 см⁻¹ даёт ~1,4·10³ для наночастиц диаметром 15 нм и ~1,2·10⁴ для НЧ 75 нм.

Подложки с лучшим КУ, покрытые НЧ золота диаметром 75 нм, были выбраны для детектирования полифенола – хлорогеновой кислоты. Они позволили определять ее в диапазоне концентраций от 1·10⁻⁵ М до 3,5·10⁻⁴ М.

Развитием проекта будет определение других полифенолов на подложках.

1. Fleischmann M., Hendra P. J., McQuillan A. J. Chemical physics letters, 1974, 26, 163-166.
2. Frens G. Nature physical science, 1973, 241, 20-22.
3. Park Y. K., Park S. Chemistry of Materials, 2008, 20, 2388-2393.
4. Smirnov E., et al. ACS nano, 2014, 8, 9471-9481.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 22-73-00206.

ВЛИЯНИЕ ОБОЛОЧКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНО-ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР

Солдатова Д.А.^{1,2}, Дель Карпио Роча А.², Поволоцкий А.В.², Соколов И.А.¹

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

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

d.soldatova@spbu.ru

Молекулярно-плазмонные наноструктуры, такие как золото-порфирин, чаще всего относятся к системе типа ядро-оболочка. Возможно улучшение оптических свойств гибридной частицы по сравнению со свободным порфирином за счет эффекта усиления флуоресценции молекул, находящихся вблизи поверхности наночастиц металлов (Metal-Enhanced Fluorescence, MEF) [1]. Известно, что при этом необходимо исключить прямой контакт флуорофора с ядром во избежание тушения сигнала флуоресценции металлической наночастицей. По этой причине при синтезе гибридных наноструктур ядро предварительно покрывают оболочкой, выполняющей функции разделительного слоя. Изменяя толщину данной оболочки, состоящую, например, из биополимера или диоксида кремния, возможно влиять на оптические свойства молекулярно-плазмонных наноструктур. Установлено, что покрытие наночастиц оболочкой приводит к увеличению заряда двойного слоя, что свидетельствует об увеличении стабильности наночастиц. Данные подтверждены измерением дзета-потенциала, и визуальным наблюдением.

Табл. 1. Усиление сигнала флуоресценции порфирина при разном количестве биополимерных слоев

Количество слоев полимера, шт.	Толщина полимерного слоя, нм.	Коэффициент усиления сигнала
0	0	0,96
2	1,0	8,72
4	1,5	16,06
6	2,0	5,62
8	2,5	3,00

Для получения максимального оптического сигнала необходимо нанесение разделительного слоя оптимальной толщины. Разные методы синтеза подразумевают разную точность и способы контроля толщины оболочки наночастицы. Так, метод слой-за-слоем подразумевает последовательное нанесение биополимеров с разным зарядом поверхности. Контроль расстояния от порфирина до

наночастицы осуществляется изменением количества слоев полимера. При этом заряд внешнего слоя полимера должен быть противоположен заряду флуорофора [2]. При формировании оболочки из диоксида кремния ее толщина зависит от соотношения концентрации тетраэтоксисилана и площади поверхности наночастиц в коллоидном растворе.

1. Deng W. et al. Metal-enhanced fluorescence in the life sciences: here, now and beyond // Physical Chemistry Chemical Physics. 2013. Т. 15. №. 38. С. 15695-15708.

2. Povolotskiy A.V. et al. An Electrostatic Mechanism for the Formation of Hybrid Nanostructures Based on Gold Nanoparticles and Cationic Porphyrins // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2023. Т. 17. №. 6. С. 1398-1402.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-22-00202).
Автор выражает благодарность к.х.н. Лукьянову Д.А. за синтез порфиринов.*

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

Полетаев К.А.^{1,2}, Глебова И.Б.², Иванова А.Г.², Шилова О.А.^{1,2}

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

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
konstantinpoletaev95@gmail.com

В современном материаловедении возникают задачи, связанные с разработкой технологий получения покрытий для защиты конструкций от целого комплекса негативных факторов окружающей среды. В нашем случае – это создание электроизоляционного покрытия, выдерживающего многократное воздействие высокой температуры (до 350 °С), резкие перепады температуры – нагрев до 400 °С с последующим погружением в воду (20 °С), контакт с водяным паром при давлении 5 Мпа, воздействие агрессивных сред. При этом покрытие должно сохранять диэлектрические свойства. Для создания полимерной матрицы такого покрытия изначально нами был выбран температуроустойчивый полимер с плотной структурой, лестничного строения – полифенилсилсесквиоксан (ПФССО) [1], для улучшения физико-механических свойств модифицированный метилфенилсилоксановыми звеньями (ПМФССО) [2]. Целью работы являлось оптимизация условий синтеза пленкообразователя ПМФССО и технологии получения на его основе бездефектных органосиликатных защитных покрытий.

Синтез ПМФССО с содержанием метилфенилсилоксановых звеньев 10 мол. % (ПМФССО-10) осуществляли посредством гетерофазного согидролиза фенилтрихлорсилана и метилфенилдихлорсилана в системе «ксилол/вода/н-бутиловый спирт» с последующей сополиконденсацией полученных продуктов [1]. Для увеличения молекулярной массы полимера была проведена дополнительная операция, инициирующая дальнейший процесс поликонденсации продуктов гидролиза – нагрев реакционной смеси при 150-160 °С. В результате, полимер ПМФССО-10 приобретал желтоватую окраску, которая косвенно свидетельствовала об увеличении его молекулярной массы. На основе полученного пленкообразователя ПМФССО-10, наполнителей (гидросиликата – слюды мусковит) и оксида хрома (III) в процессе механохимической обработки были приготовлены органосиликатные композиции (ОСК), из которых на подложках из стекла, высокоуглеродистой стали и титанового сплава были нанесены органосиликатные покрытия (ОСП), которые затем были отверждены при 350 °С.

Исследование состояния поверхности ОСП с помощью СЭМ показало, что дополнительная выдержка реакционной смеси при 150-160 °С положительно сказалась на обеспечении сплошности покрытия. Это продемонстрировано на рисунке 1.

Результаты сравнения свойств ОСП, сформированных, как из ранее полученного ПМФССО-10 [1], так и по доработанной – оптимизированной технологии, приведены в таблице 1. Для улучшения свойств ОСП также было исследовано влияние добавок отвердителя, способствующего сшивке полимера уже при комнатной температуре, а именно: 1 масс. % аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) в расчете на сухой остаток пленкообразователя в ОСК (табл. 1).

ОСП были подвергнуты термической обработке при температуре 350 °С.

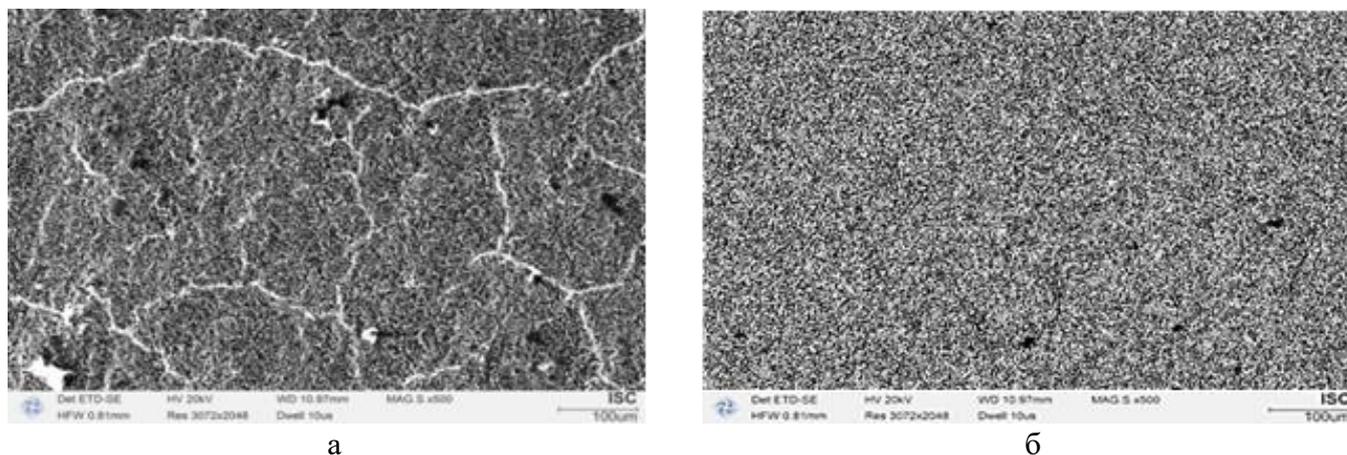


Рис. 1. СЭМ-изображения органосиликатных покрытий, сформированных из ОСК, полученных из ранее синтезированного ПМФССО-10 [1] (а), и из ПМФССО-10, синтезированного по оптимизированной технологии (б). Увеличение 500^x

Табл. 1. Твёрдость и краевой угол смачивания ОСП и ОСП с АГМ-9

Состав ОСК		Краевой угол смачивания, град.	Твёрдость, отн. ед..
Пленкообразователь	Отвердитель		
ПМФССО-10, исходный [2]	–	81	0,41
	АГМ-9	84	0,47
ПМФССО-10 оптимизированный	–	88	0,45
	АГМ-9	95	0,51

Как видно из таблицы 1, после оптимизации процесса синтеза ПМФССО-10 значение твёрдости увеличилось на 10%, как для ОСП, полученных из ОСК без отвердителя, так и для ОСП из ОСК с АГМ-9. Степень гидрофильности уменьшилась (значения краевого угла смачивания увеличились на 7 град. для ОСП без отвердителя и на 11 град. – для ОСП с АГМ-9. Адгезия (по методу решетчатых надрезов) всех ОСП соответствовала высшему баллу – 1. Все покрытие являлись диэлектрическими (поперечное электрическое сопротивление более $5 \cdot 10^{10}$ Ом•см).

Таким образом, можно констатировать, что оптимизация условий синтеза полимера-пленкообразователя ПМФССО-10, способствующая увеличению его молекулярной массы, а также введение в ОСК отвердителя (1 масс. % аминопропилтриэтоксисилана – АГМ-9) способствовало обеспечению сплошности ОСП, увеличению их твердости, снижению степени гидрофильности, без ухудшения термостойкости (350 °С) при сохранении высокой адгезии.

1. Патент RU № 2815887 С1 Органосиликатная композиция на основе лестничного полимера /Шилова О.А. [и др.]/ заявл. 03.07.2023 г.; опублик. 25.03.24. –Бюл. 9.

2. Полетаев К.А. и др. Исследование состава и свойств температуростойчивого органосиликатного покрытия на основе полифенилсилесквioxсана // Неделя науки-2023: Сб. тез. XIII научн.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых (с международным участием), СПб., 11–13 апреля 2023 года. СПб.: СПбГТИ (ТУ). 2023. С. 236.

*Исследования выполнены в рамках темы НИР госзадания
Филиала НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС (№1023033000122-7-1.4.3).*

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА SnO₂ И ЕГО АПРОБАЦИЯ В КАЧЕСТВЕ РЕЦЕПТОРНОГО КОМПОНЕНТА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Соломатов И.А.^{1,2}, Фисенко Н.А.¹, Симоненко Н.П.¹, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Е.П.¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия
ivan.solomatov@outlook.com

Разработка новых рецепторных материалов для хеморезистивных газовых сенсоров является актуальной задачей, так как они находят широкое применение в самых различных сферах, от экологии до медицины [1]. Одним из наиболее востребованных рецепторных материалов для газовых сенсоров является диоксид олова благодаря высокой чувствительности и селективности датчиков на его основе, а также высокой химической и термической устойчивости материала.

Существует множество методов получения наноразмерного диоксида олова, однако зачастую они обладают рядом ограничений, связанных в первую очередь с широким распределением частиц по размерам, необходимостью использования дорогостоящего оборудования, а также в связи с применением дорогостоящих и токсичных органических прекурсоров. В свою очередь метод химического осаждения не имеет указанных недостатков, а также обладает рядом достоинств: высокая вариативность процесса, так как за счет варьирования условий осаждения можно влиять на свойства получаемого материала, высокая коммерческая эффективность процесса в связи с использованием доступных реагентов и простоты метода, а также высокая скорость получения целевого материала.

Как правило, полупроводниковые наноматериалы в различных устройствах используются в виде плёнок. Существует множество классических методов их формирования, имеющих определённые ограничения, такие как низкая воспроизводимость микроструктурных и функциональных характеристик покрытий, использование дорогостоящего оборудования, невозможность адресного нанесения покрытия на поверхность подложки, энергозатратность. В связи с этим большое внимание сегодня привлекают печатные технологии, позволяющие автоматизировать процесс получения материалов как объёмного, так и планарного типа. В данном случае существенно повышается воспроизводимость и адресность нанесения материала, а также скорость процесса. Одним из наиболее перспективных и малоизученных методов формирования толстоплёночных полупроводниковых материалов является микроэкструзионная печать [2], которая в настоящее время чаще всего используется для биомедицинских применений, в частности для печати органов и костной ткани [3].

Таким образом, целью данной работы стал синтез наноразмерного SnO₂ методом химического осаждения и микроэкструзионная печать плёнок на его основе в качестве компонентов резистивных газовых сенсоров.

Для синтеза наноразмерного диоксида олова методом химического осаждения был использован раствор хлорида олова(II) в разбавленной соляной кислоте, а также 5%-й водный раствор гидрата аммиака в качестве основания. Также в процессе синтеза использовали 6%-й водный раствор H₂O₂ для окисления ионов Sn²⁺ до Sn⁴⁺. Для изучения функциональных и микроструктурных свойств материала использовали ряд физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, растровая и просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия.

С использованием наноразмерного порошка SnO₂ были приготовлены функциональные чернила для дальнейшего их применения при формировании оксидных плёнок методом микроэкструзионной печати. Для приготовления чернил порошок смешали с раствором этилцеллюлозы в α-терпинеоле (массовая доля твёрдой фазы в дисперсии составила 25%). В качестве подложки использовался специализированный миниатюрный Pt/Al₂O₃/Pt чип (размерами 2×2 мм). Для полученной плёнки SnO₂ были измерены газочувствительные свойства - измерялся резистивный отклик на различные газы-аналиты: CO, NH₃, C₆H₆, C₃H₆O, C₂H₅OH, H₂, CH₄. Была продемонстрирована высокая селективность плёнки к парам этилового спирта, а также высокая воспроизводимость сигнала.

1. Nikolic M.V., et al. // Sensors 2020. V. 20. № 22. P. 6694. <https://doi.org/10.3390/s20226694>
2. Ganguly S., et al. // ACS Appl Bio Mater 2024. V. 7. № 9. P. 6286. <https://doi.org/10.1021/acsabm.4c00901>
3. Stola G.P., et al. // Int J Bioprint 2024. P. 4014. <https://doi.org/10.36922/ijb.4014>

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №24-13-00254).

СПЕЦИАЛЬНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сумский А.В., Дринберг А.С.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

Основной идеей данной работы было разработать новую технологию производства специального полимерного материала (ПМ) по методу «ядро-оболочка» для улучшения технологических характеристик строительных материалов [1, 2]. Было установлено, что его введение в строительные материалы ПМ улучшает их физико-механические свойства [3].

С целью предварительной оценки действия ПМ на эксплуатационные и технологические характеристики строительных материалов было проведено исследование по модификации сухих строительных смесей [4, 5].

В качестве строительных материалов были выбраны самые распространенные смеси и клеи

отечественного производства: выравнитель Вентонит 3100 (ТУ 23.64.10-023-56846022-2021), шпатлевка цементная Вентонит VH (ТУ 23.64.10-024-56846022-2021), клей для плитки «Крепс» (ТУ 5745-001-38036130-2013).

Данные строительные материалы (сухие строительные смеси) испытывали по следующим показателям:

- Адгезия (прочность сцепления), МПа
- Прочность на сжатие, МПа
- Прочность на изгиб, МПа.

Испытания проводили с помощью разрывной машины марки: TSE-C («Wance Group», Китай)

В ходе проведенных испытаний строительных материалов было установлено, что введение 2% ПМ в сухие строительные смеси улучшает физико-механические характеристики строительных материалов.

1. Калинин Т.В. и др. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности // М: ООО «ЛКМ-пресс», 2011. – 184 с.

2. Павлович А.В. и др. Огнезащитные вспучивающиеся покрытия для древесины // М: ООО «ЛКМ-пресс», 2022. – 416 с.

3. Сумский А.В. и др. Разработка специальных полимерных материалов по технологии «ядро-оболочка» для придания улучшенных физико-механических свойств лакокрасочным материалам, клеям, мастикам и другим вяжущим материалам // ЛКМ № 7-8(566), 2024, С. 46-52.

4. Корнеев В.И. и др. Рецептурный справочник по сухим строительным смесям/2-е изд., перераб. и доп. СПб.: ООО «Квинтет», 2021. – 302 с.

5. Бадмаева Э.В. и др. Сухие строительные смеси для напольных покрытий с использованием нанодисперсных добавок // Строительные материалы. 2022. № 1-2. С. 76-81.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРУЕМЫХ МЕДНЫХ НАНОПРОВОЛОК

Топалова Я.Р.^{1,2}, Симоненко Н.П.², Горобцов Ф.Ю.², Симоненко Т.Л.^{2,3},

Арсенов П.В.³, Симоненко Е.П.²

¹Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

³Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),

Долгопрудный, Россия

yartopalova@edu.hse.ru

В связи со стремительным развитием цифровых технологий спрос на новые материалы в настоящее время активно растет. Чтобы обеспечить гибкость устройств, входящие в их состав токопроводящие компоненты должны быть пластичными и деформируемыми. При этом медные нанопроволоки, обладающие низким поверхностным сопротивлением, высоким коэффициентом пропускания света и гибкостью, в связи с этим вызывают значительный интерес к применению в оптоэлектронных устройствах, включая солнечные элементы, светодиоды, сенсорные дисплеи, химические датчики и детекторы, нагреватели, подложки для поверхностно-усиленной Рамановской спектроскопии (SERS) и т.д. [1].

Среди способов получения медных нанопроволок наиболее популярными являются химическое осаждение из паровой фазы, вакуумное термическое испарение и электроспиннинг. За последние десять лет методы жидкофазного синтеза, в числе которых гидротермальный метод, восстановление из раствора предшественника и каталитический синтез, стали основными способами синтеза медных нанопроволок. В частности, гидротермальный синтез обладает такими важными преимуществами как высокая чистота получаемых материалов и способность контролировать дисперсность и микроструктурные характеристики нанопроволок.

В качестве восстановителя при гидротермальном синтезе медных нанопроволок можно использовать различные соединения, например:

1. Гидразин (N_2H_4) - является сильным восстановителем, который в условиях гидротермальной обработки эффективно восстанавливает катионы меди с образованием металлических наноструктур.

2. Органические кислоты – аскорбиновая, лимонная и т.д. Они обеспечивают более безопасный подход, поскольку обладают низкой токсичностью по сравнению с гидразином.

3. Глюкоза и другие сахара могут служить не только источником углерода, но и

восстановителями для ионов меди. Данные соединения часто используются благодаря экологичности соответствующих методик.

4. Боргидриды, такие как боргидрид натрия (NaBH_4), являются сильными восстановителями и могут обеспечить быстрый и эффективный процесс восстановления меди.

Для сравнения микроструктурных особенностей, формируемых в гидротермальных условиях Cu-наноструктур, нами были выбраны декстроза [2] и аскорбиновая кислота [3].

Используемая методика синтеза медных наноструктур заключалась в приготовлении реакционной системы путём смешения водного раствора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и органического восстановителя (аскорбиновой кислоты или декстрозы) с раствором олеиламина и олеиновой кислоты в этиловом спирте. Полученную в результате суспензию переносили в стальной автоклав с тефлоновой вставкой и нагревали до температуры 120°C со скоростью $2,5^\circ/\text{мин}$, после чего выдерживали при заданной температуре, охлаждали, выделяли и очищали сформированную твёрдую фазу. Для изучения кристаллической структуры полученных материалов был использован рентгенофазовый анализ, а микроструктурные особенности контролировали с применением растровой электронной и атомно-силовой микроскопии. В результате исследования было показано влияние природы используемого восстановителя на микроструктуру и кристаллическую структуру формируемых Cu-частиц.

1. Jiu J., Saganuma K. Metallic nanowires and their application //IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology. 2016. Т. 6. №. 12. С. 1733-1751.

2. Balela M. D. L. et al. Fabrication of Highly Flexible Copper Nanowires in Dual Surfactant Hydrothermal Process //Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2019. Т. 19. №. 11. С. 7156-7162.

3. Hwang C. et al. Controlled aqueous synthesis of ultra-long copper nanowires for stretchable transparent conducting electrode //Journal of Materials Chemistry C. 2016. Т. 4. №. 7. С. 1441-1447.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №23-79-10081,
<https://rscf.ru/project/23-79-10081/>*

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ САМОПОЛИРУЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО ЛАКА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕЗИНАТАМИ БИОГЕННЫХ МЕТАЛЛОВ

Хамидулин Я.А., Вошиков В.И., Соколов Г.С., Шилова О.А.

*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
yarikh2001@mail.ru*

Проблема защиты от биообрастания кораблей, судов, гидросооружений и других объектов, актуальна и до сих пор не находит решения, которое бы полностью удовлетворяло современным требованиям как с экологической, так и с экономической точки зрения. Одним из способов защиты от морского биообрастания остаются защитные лакокрасочные биоцидные покрытия. Покрытия на основе виниловых, эпоксидных и полиуретановых смол не обеспечивают длительную эффективную защиту, так как их поверхность достаточно быстро обедняется биоцидными добавками. Покрытия на основе акрилового лака, обеспечивающие постепенное размывание, способствуют равномерному и полному выделению биоцидов при эксплуатации. В этом случае важно подобрать состав покрытия, обладающего одновременно и защитными антикоррозионными свойствами, и наиболее оптимальной скоростью размывания – самополирования. Принцип действия таких покрытий может быть основан на гидролизе пленкообразователей.

Целью данной работы была разработка составов защитных покрытий с эффектом самополирования на основе акрилового лака, модифицированного резинатами биогенных металлов (Cu, Zn).

Был разработан и исследован ряд покрытий на основе солей меди или цинка сополимера бутилметакрилата и метакриловой кислоты (БМК), модифицированного резинатами тех же металлов в различных концентрациях. В качестве наполнителей были использованы слоистый гидросиликат тальк и пигмент оксид титана.

Были изготовлены две серии лакокрасочных композиций на основе БМК, содержащих резинат меди (II) и резинат цинка с концентрациями биоцида 0, 30, 50 и 70 масс. %, которые были нанесены на подложки из стеклотекстолита пневматическим распылением.

Лабораторные испытания проводились в течение 3-х месяцев при постоянной циркуляции в пресной воде. Для наблюдения эффекта саморазмывания была собрана лабораторная установка с

аквариумным насосом (Aquael FAN-1 plus) производительностью 320 л/ч. Эффект самополирования оценивался по изменению массы покрытий до и после экспозиции. Результаты испытания представлены в таблице.

Табл. 1. Изменение массы противообрастающих покрытий

Длительность, месяцы	Содержание биоцида, масс. %							
	Резинат меди				Резинат цинка			
	–	30	50	70	–	30	50	70
1	+0,08	+0,03	–0,07	–0,09	+0,05	+0,04	+0,01	+0,01
2	+0,16	–0,15	–0,44	–0,60	+0,13	+0,11	+0,09	+0,02
3	+0,18	–0,23	–0,58	–0,70	+0,16	+0,13	+0,12	+0,02

Как видно из данных таблицы, все покрытия серии с резинатом цинка не обнаружили эффекта размывания, а наоборот набрали массу (набухли). Противоположный эффект наблюдался для покрытий другой серии – с резинатом меди. Безбиоцидные покрытия, не содержащие в своем составе резината меди и цинка, даже спустя 3-х месяцев нахождения в воде, не потеряли массу, но прибавили ее существенно меньше, чем содержащие резинат цинка. Покрытия с содержанием резината меди 50 и 70 масс. % начали терять массу уже с 1-ого месяца начала испытаний, и это происходило достаточно быстро в сравнении с покрытием, содержащем 30 масс. % резината меди, размывание которого началось только спустя 2 месяца после нахождения в воде. Кроме того, самополирование покрытия с 30 масс. % резината меди происходило плавно и небыстро, что также сказалось на хорошем состоянии его поверхности. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что наиболее пригодный материал для противообрастающих покрытий – это лакокрасочная композиция на основе БМК, содержащая 30 масс. % резината меди.

В качестве альтернативы и положительного контроля, была исследована краска норвежского производителя Jotun под торговым названием SeaForce 60, которую используют для получения самополирующихся противообрастающих покрытий с гидролизным механизмом действия [1]. Потеря массы для покрытий, изготовленных из этой композиции, за 3 месяца экспозиции составила –0,34 %, что сравнимо с выбранным составом БМК-резинат Cu 30 масс. %.

Таким образом, на основании полученных данных можно констатировать существенное влияние биоцидных добавок на процесс самополирования противообрастающих покрытий на основе БМК. Покрытия на основе БМК и резината меди (II) перспективны для дальнейшего исследования, а также для внесения в них других биоцидов с целью достижения синергизма в отношении противодействия морскому биообрастанию.

1. Вошиков В.И. и др. Исследование эффекта саморазмывания противообрастающих покрытий на основе водной акриловой дисперсии // Традиции и инновации: XIV научная конференция, посвященная 195-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2023. – С. 185.

Работа выполнена за счет средств темы НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС 1023033000122-7-1.4.3.

РАСЧЕТ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО РЕЖИМА ПРОДВИЖЕНИЯ ФРОНТА ШЕЙКИ ПОЛИМЕРНОЙ ПЛЕНКИ

Чеврычкина А.А., Корженевский А.Л.

*Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия
chaa@ipme.ru*

В работе обсуждаются особенности распространения фронта шейки образцов из полимерной пленки. Этот процесс сопровождается быстрым разогревом материала в узкой зоне фронта шейки и описывается уравнениями из работы [1].

Впервые разработан аналитический метод расчета автоколебательной динамики фронта шейки полимерной пленки с заданной средней скоростью пластической деформации. Показано, что в наиболее типичном случае, когда для возбуждения автоколебательного режима необходимо искусственно увеличивать податливость системы, динамика фронта описывается дифференциальным уравнением нелинейного осциллятора, обладающим отрицательным трением. Все коэффициенты осциллятора выражены через параметры эксперимента. Найдены условия применимости критерия Давыденкова. Математически объяснены причины появления часто наблюдаемых сложно-периодических автоколебательных движений фронта шейки.

Точно установлена аналогия в математическом описании динамики фронта шейки полимера и

фронта стекло-кристалл, поддерживаемого продвижением пятна лазера. Обнаруженная аналогия открывает возможность взаимного использования методов исследования и сравнения результатов экспериментальных исследований для фронтов обоих типов. В свою очередь, результаты аналитических расчетов нестационарной динамики фронтов могут быть использованы для создания материалов с заданной пространственно-временной структурой.

1. Баженов С.Л., Ковальчук Е.П. Теория автоколебательного распространения шейки в полимерах //Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008. Т. 50. №. 3. С. 501-509.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 124041500009-8).

**Синтез органико-
неорганических и
полимерных
материалов**

МАГНИТО-РЕЛАКСОМЕТРИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА Gd/EU-СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Васильев В.А., Довженко А.П., Корнев Т.А., Заиров Р.Р.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, КФУ, Казань, Россия

vasiliev.lpcss@gmail.com

Полиэлектролиты играют значительную роль в разработке различных наноматериалов, в том числе носителей лекарств, терапевтических и противовирусных средств, сенсоров [1]. Связывание с противоионами играет существенную роль в образовании капсулообразных или клубкообразных агрегатов на основе полиэлектролита.

Лантаноиды известны своими фотофизическими характеристиками, в частности Gd^{3+} благодаря наличию семи неспаренных электронов на f-подуровне обладает выдающимися парамагнитными свойствами, а соединения Eu^{3+} проявляют характерную люминесценцию в красной области спектра. Объединение лантаноидов в составе полиэлектролитных капсул позволяет создать новые металлополимеры, обладающие уникальными сенсорными свойствами [2]. Изучение координации и преобразования структуры поликарбоксилатов, используемых в рамках данной работы в качестве основы для создания металлополимеров с лантаноидами, является хорошим заделом для разработки новых функциональных наноматериалов.

В рамках данной работы был рассмотрен новый полиэлектролит $p(\text{CMDAA-co-HEAA})$, функционализированный амидными и трикарбоновыми группами, и его особенности координации с ионами Ln^{3+} (Рис. 1). Внутрисферная координация и внешнесферное экранирование полимерными функциональными группами обеспечивают значительное усиление люминесценции ионов Eu^{3+} и увеличение значений продольной и поперечной релаксивности связанных ионов Gd^{3+} до 50 и 60 $\text{mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ соответственно.

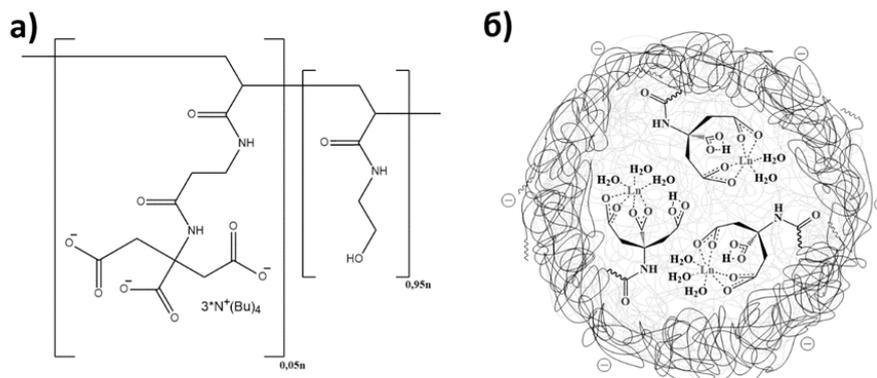


Рис. 1. а) Молекулярная структура полимерной цепи $p(\text{CMDAA-co-HEAA})$; б) Схематическая демонстрация координации ионов Ln^{3+} в металлополимерах, содержащих Ln^{3+}

Изменения структуры наночастиц металлополимера, индуцированные изменениями pH среды, гидролиз ионов лантаноидов и изменения в соотношении связывания ионов лантаноидов были изучены методами динамического рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии, а также путём анализа люминесценции и магнитной релаксации протонов воды металлополимеров на основе Eu^{3+} и Gd^{3+} соответственно.

Было продемонстрировано, что магнитно-релаксометрические характеристики металлополимера с включением Gd^{3+} более чувствительны к присутствию анионов HPO_4^{2-} и АТФ в сравнении с другими фосфатами, в то время как для металлополимеров на основе Eu^{3+} отклик люминесценции более выражен для АМФ.

Данный эффект можно объяснить взаимодействиями, связанными с образованием тройных комплексов фосфат-лантаноид-полимер и отщеплением ионов лантаноидов от молекул полиэлектролита.

1. Herrera S.E. et al. Polyelectrolyte-multivalent molecule complexes: physicochemical properties and applications // Soft Matter. 2023. Vol.19, No.11, P.2013–2041.

2. Stanley J.M. et al. Luminescent lanthanide-containing metallopolymers // Coordination Chemistry Reviews. 2012. Vol.256, No.15–16, P.1520–1530.

Работа выполнена при поддержке ПРИОРИТЕТ 2030.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АДПИНАТОУРАНИЛАТА ГУАНИДИНИЯ

Гнедов А.А.¹, Кондрашкин С.В.¹, Григорьев М.С.², Пушкин Д.В.¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
gnedov.aa@ssau.ru

Осуществлен синтез, проведено ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование нового комплекса адипинатоуранилата гуанидиния состава $C(NH_2)_3[UO_2(C_6H_8O_4)(C_6H_9O_4)]$. Соединение было получено изотермическим испарением водного раствора, содержащего нитрат уранила, нитрат гуанидиния и адипиновую кислоту. Соединение кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/n$, $Z = 4$, $R = 0.047$. Координационным полиэдром единственного кристаллографического сорта атомов урана является гексагональная бипирамида состава UO_8 . Экваториальная плоскость бипирамиды образована шестью атомами кислорода, предоставляемыми адипинат- и гидроадипинат-анионами. Урансодержащие группировки в структуре кристаллов объединены в бесконечные цепочки мостиковыми адипинат-ионами (тип координации Q^{02}) [1]. Гидроадипинат-ионы являются бидентатно-циклическими лигандами и проявляют тип координации B^{01} . За счет водородных связей, которые присутствуют в структуре, цепочки объединяются в каркас. В образовании водородных связей участвуют атомы водорода катиона гуанидиния и атомы кислорода карбоксильной группы адипинат-иона.

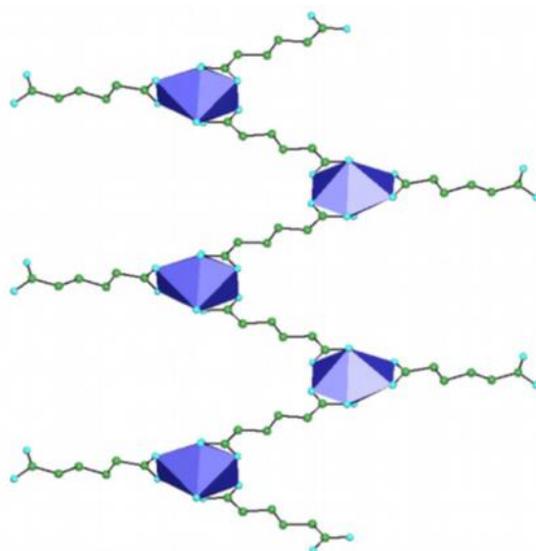


Рис. 1. Бесконечные цепочки в структуре $C(NH_2)_3[UO_2(C_6H_8O_4)(C_6H_9O_4)]$. Для атомов урана изображены их координационные полиэдры

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-dicarb-oxylate example // Acta Crystallogr. 2009. B65(1). P.45-53.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНО-СВЯЗАННОГО КАРКАСА В СТРУКТУРАХ ДЕКАГИДРАТОВ КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФАТА И СЕЛЕНАТА АММОНИЯ С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ

Дорогов Д.А.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Лысенко К.А.¹

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

²ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

dima-dorogov2005@yandex.ru

Комплексы аммонийных катионов (в том числе органических) с краун-эфирами интенсивно исследуются в связи с разнообразием как структур, так и свойств [1, 2]. Однако, данное семейство исследовано весьма выборочно и комплексы солей аммония с простыми неорганическими анионами изучены лишь для небольшого количества анионов (галогениды, перхлораты и т.п.) Особенностью самого иона аммония является возможность формирования четырех прочных водородных связей, из которых только три ориентированы к молекулам небольших краун-эфиров, в то время как четвертая ориентируется к аниону или молекуле растворителя.

Монокристаллы двух новых соединений $[(\text{NH}_4)\cdot 18\text{C}6]_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (1) и $[(\text{NH}_4)\cdot 18\text{C}6]_2\text{SeO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2) были получены при изотермическом испарении растворов, содержащих сульфат или селенат аммония и 18-краун-6 в мольном соотношении 1:2. Рентгеноструктурные данные для получены при 100 К. Оба соединения изоструктурны. Параметры элементарных ячеек: $a = 23.773(2) \text{ \AA}$, $b = 8.2673(8) \text{ \AA}$, $c = 24.120(2) \text{ \AA}$, $\beta = 113.608(2)^\circ$, пр. гр. $P2_1/c$ для образца 1 и $a = 23.948(2) \text{ \AA}$, $b = 8.2750(8) \text{ \AA}$, $c = 24.272(2) \text{ \AA}$, $\beta = 114.004(2)^\circ$, пр. гр. $P2_1/c$ для образца 2.

Структуры обоих соединений содержат комплексные катионы $[(\text{NH}_4)\cdot 18\text{C}6]^+$, ориентированные «свободными» водородными связями к анионам TO_4^{2-} ($T = \text{S}, \text{Se}$). Упаковка этих комплексов в кристаллической структуре требует заполнения оставшегося пространства молекулами воды, образующими сложную систему водородных связей, включающую также сульфат- и селенат-анионы (Рис. 1). Примечательно, что образование сходных по структуре комплексов $\{[(\text{NH}_4)\cdot 18\text{C}6]_2(\text{ClO}_4)\}^+$ наблюдается также и в структуре $\text{NH}_4\text{ClO}_4\cdot 18\text{C}6$ [2], однако в этом случае «свободное» пространство заполняют несвязанные перхлорат-анионы.

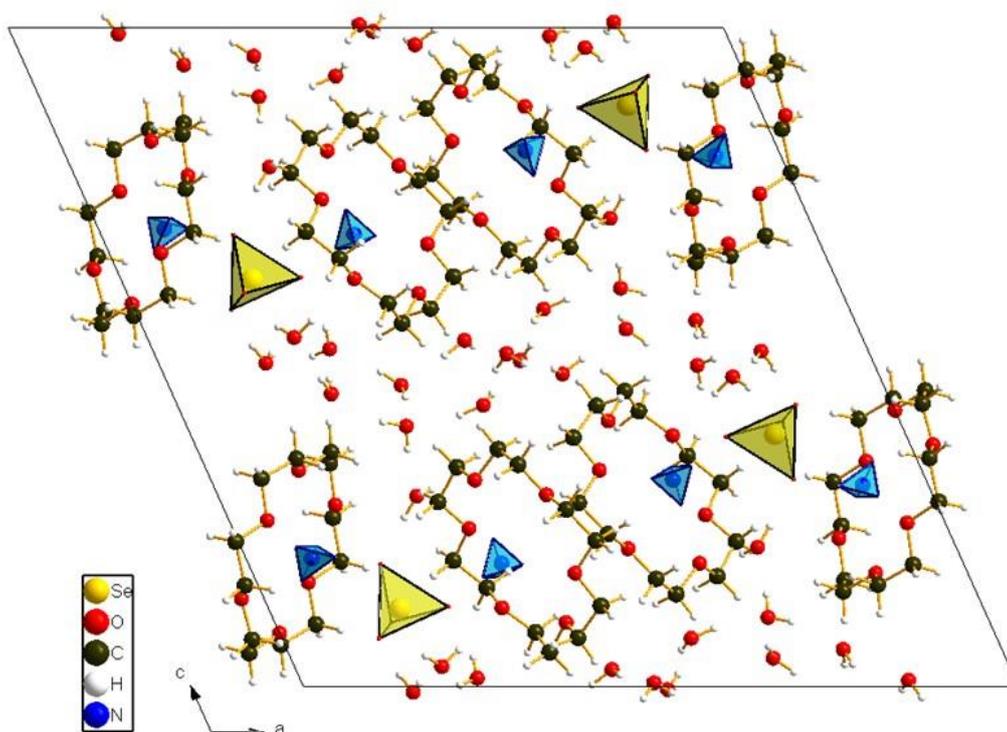


Рис. 1. Кристаллические структуры соединений 1 и 2 (на примере селената)

1. Rüdiger V. et al. Crown ether–ammonium complexes: binding mechanisms and solvent effects //European Journal of Organic Chemistry. 1999. P. 1847-1856.

2. Cheng M. et al. Cocrystals of ammonium perchlorate with a series of crown ethers: preparation, structures, and properties //CrystEngComm. 2016. V. 18. P. 8487-8496.

СИНТЕЗ 1-АМИНОАЦИЛОКСИГЕРМАТРАНОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРА(2-ГИДРОКСИ-ЭТИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНА И ПРОСТЕЙШИХ АМИНОКИСЛОТ

Королёнок К.А.^{1,2}, Лёзов Д.В.^{1,2}

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
korolenokseniya@gmail.com

Биологическая активность германийорганических соединений была открыта еще в начале XX века. Впервые атрановый фрагмент был сгенерирован переалкоксилированием трис- или тетрааксилкоксидов германия с триалканоламинами [1]. Гипервалентность германия в этих соединениях обуславливает их высокую реакционную способность, что открывает возможности для их использования в медицине.

Герматраны — это внутрикомплексные соединения германия, в которых существует дополнительная донорно-акцепторная (гипервалентная) связь N-Ge. В настоящее время важной

задачей является поиск заместителей при атоме германия, которые увеличивали бы фармакологический эффект конечных продуктов. Внутриклеточные соединения германия в гипервалентном состоянии с аминокислотами остаются малоизученными. Эти соединения, благодаря присутствию аминокислот в качестве заместителей на атоме германия, могут усилить биологическую активность структуры и расширить возможности применения 1-аминоацилосигерматранов.

Ранее были проведены исследования [2], в которых синтезировали 1-аминоацилосигерматраны, используя реакцию 1-герматранол-гидрата с аминокислотами (L- α -аланин, β -аланин и L-валин).

Цель данного исследования – изучить взаимодействие солей германия (L-аланината, глицината и L-лейцината) с тетра(2-гидроксиэтил)этилендиамином (THEED). Синтез 1-аминоацилосигерматранов состоит из 2-х этапов. На первом этапе были получены комплексы GeO₂ с аминокислотами (L-аланином, глицином, L-лейцином) в водной среде при температуре 80°C. На втором этапе полученные комплексы вступают в реакцию с тетра(2-гидроксиэтил)этилендиамином в водной среде при температуре 90°C, с последующим образованием 1-аминоацилосигерматранов.

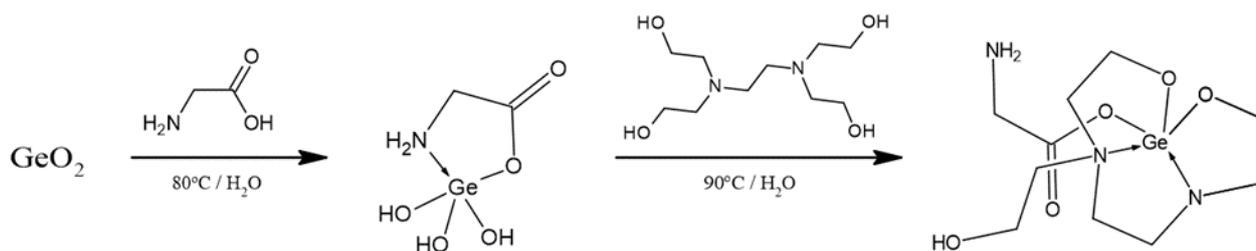


Рис.1. Схема синтеза на примере глицината германия с THEED

В итоге синтезированы ранее неизвестные 1-аминоацилосигерматраны на основе THEED. Структура атомной клетки и физиологически активных кислот доказано с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C и ИК спектроскопии.

1. Mehrotra R.C., Chandra G. Reactions of orthoesters of germanium. VII. Reactions of alkyl ortho germanates with ethanolamines // Indian Journal of Chemistry. 1965. Vol. 3. P.497-499.

2. Ignatyev I.S., et al. Interaction of simple amino acids (glycine, α -alanine, β -alanine and L-valine) with germatranol hydrate // Journal of Molecular Structure 1253 (2022) 132245. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132245>.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. рег. 1023032900385-8-1.4.3) Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН).

Авторы выражают благодарность Инжиниринговому центру Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Лыткина Д.Н., Садыков Р.Т., Курзина И.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
darya-lytkina@yandex.ru

В настоящее время проводятся исследования по созданию различных материалов для регенеративной медицины с использованием хитозана и фосфатов кальция для использования в медицине. К ним можно отнести керамические, композиционные и цементные материалы [1].

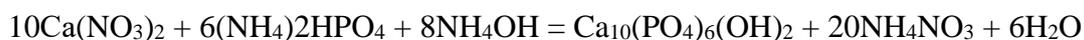
Благодаря своим противовирусным, антибактериальным и противогрибковым свойствам, а также биосовместимости, хитозан часто используется в биомедицине, включая перевязочные материалы для ран и системы доставки лекарств. Хитозан был исследован в качестве превосходного носителя биоматериала для создания эффективных и управляемых биомедицинских систем. Композиционные материалы на основе фосфатов кальция представляют собой материалы, которые состоят из биополимерной матрицы и частиц фосфатов кальция, добавленных в качестве армирующего элемента. Эти материалы обладают высокой биосовместимостью, биodeградируемостью и механическими свойствами, что делает их очень полезными для использования в процедурах регенерации тканей, включая лечение остеохондральных дефектов и регенерацию костей [2, 3]. Фосфаты кальция наиболее перспективный синтетический материал для

имплантации, так как ее химический и фазовый состав аналогичен минеральной компоненте костной ткани. Такие материалы обладают важнейшими свойствами для физиологии костной ткани. Кристаллы фосфатов кальция имеют высокую прочность и устойчивость к износу, они участвуют в цикле ремоделирования, а именно играют большую роль в таких процессах как резорбция и минерализация. Целью работы является получение и проведение сравнительного анализа композиционных материалов хитозан/брушит и хитозан/гидроксиапатит.

Для синтеза композитов хитозан/брушит (ХТ/СаНРО₄) растворы гидрофосфата аммония (NH₄)₂НРО₄ (0,25 моль/л) и нитрата кальция Са(НО₃)₂ (0,25 моль/л) по 100 мл в реактор с раствором гидрофосфата аммония добавляли соответственно 0,05, 0,2 и 0,4 мас.% хитозана. рН доводили до 5,5 15%-ным раствором ННО₃. Реакция согласно уравнению:



Композит хитозан/гидроксиапатит (ХТ/ГА) был получен аналогичным образом, к раствору (NH₄)₂НРО₄ (0,2 моль/л) добавляли раствор Са(НО₃)₂ такой же концентрации, массы добавленного полимера составили 0,05, 0,2 и 0,4 мас.%, рН доводили до 12 добавлением концентрированного раствора аммиака:



Растворы (NH₄)₂НРО₄ и Са(НО₃)₂ смешивали, полученную суспензию полимера перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 15 мин. Образовавшиеся белые осадки выдерживали в течение 72 часов, затем отфильтровывали, промывали и высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С до полного удаления воды.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что композиты (ХТ/СаНРО₄) содержат фазы брушита и хитозана во всех образцах соответственно, также установлено, что образцы ХТ/ГА содержат две фазы хитозана и гидроксиапатита. Зависимость областей когерентного рассеяния (ОКР) от состава композитов ХТ/СаНРО₄ показала, что с увеличением содержания полимера ОКР уменьшается, что может свидетельствовать об уменьшении кристалличности образцов. В случае с образцами ХТ/ГА ОКР практически не изменяется с изменением концентрации хитозана (таблица 1).

Табл. 1. Значения ОКР композитов хитозан/ брушит и хитозан/гидроксиапатит

Образец	ХТ 0.05/СаНРО ₄	ХТ 0.2/СаНРО ₄	ХТ 0.4/СаНРО ₄	ХТ 0.05/ГА	ХТ 0.2/ГА	ХТ 0.4/ГА
Размер ОКР, нм	102	91	84	16	18	23

Методом ИК-спектроскопии установлено, что в спектрах всех композитов наблюдаются характерные полосы поглощения антисимметричных колебаний растяжения (1024 и 1154 см⁻¹) О–Р–О, полосы 530 и 574 см⁻¹ соответствуют колебаниям в тетраэдрах. Широкая полоса в области 3489-3583 см⁻¹ и полоса при 3142 см⁻¹ могут быть отнесены к полосам валентных колебаний Н–О–Н и ОН– соответственно. Для хитозана широкая полоса при 3290 см⁻¹ может быть отнесена к валентным колебаниям групп –ОН и –NH₂, которые участвуют во внутри- и межмолекулярных связях. Валентные асимметричные колебания связи С–Н в метиленовых компонентах хитозана проявляются при 2876 см⁻¹. Двиформационные колебания связанной аминогруппы NH₃⁺ в молекулах хитозана соответствуют частоте 1663 см⁻¹.

В результате методом добавления хитозана в процессе синтеза брушита и гидроксиапатита были получены композиционные материалы с содержанием хитозана 0.05, 0.2, 0.4 масс.%. Методом рентгенофазового анализа установлено, что композитные материалы являются бифазными. Композиты ХТ/ГА содержат фазы хитозана и гидроксиапатита, композиты ХТ/СаНРО₄ представлены фазами хитозана и брушита. На ИК-спектрах композитов ХТ/СаНРО₄ наблюдается смещение полос, соответствующих аминогруппам хитозана в области 1575 см⁻¹, свидетельствует о фосфорилировании аминогрупп хитозана фосфат-ионами брушита. На ИК-спектрах композитов ХТ/ГА наблюдается смещение полос, соответствующих аминогруппам хитозана в области 1635 см⁻¹, свидетельствует об образовании хелатного комплекса между ионами кальция гидроксиапатита и аминогруппами хитозана.

Морфология композитов брушита представлена пластинчатыми частицами со средними размерами в диапазоне 5-6 мкм, композиты гидроксиапатита представляют собой частицы, не имеющих определенной геометрической формы, со средним размером в пределах 5-8 мкм. Исследование

текстурных характеристик показало, что в зависимости от количества хитозана в образцах характер распределения пор индивидуален, нет четко прослеживаемой закономерности. Измерение краевого угла и потенциальной энергии показало, что с увеличением концентрации хитозана в композитах брусшита составляющие поверхностной энергии по соотношениям стремятся к значениям исходного хитозана, тогда как в композитах ГА с увеличением концентрации хитозана увеличивается полярная составляющая поверхностной энергии, что говорит об увеличении количества ионных взаимодействий в образцах.

1. Калинин О. В. и др. Экспериментальное обоснование применения геля на основе ацетата хитозана для лечения ожогов // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. 2012. № 4. С. 35-46.
2. Florencio-Silva R., G. R. da S. Sasso, Sasso-Cerri E. Biology of bone tissue: structure, function, and factors that influence bone cells // BioMed Research International. 2015. Is.1. P. 1-17.
3. Гилёв М. В. Хирургическое лечение внутрисуставных переломов проксимального отдела большеберцовой кости // Гений ортопедии. 2014. №. 1. С. 75-81.
4. Загвозкин М.Д., и др. Разработка pH-чувствительных систем доставки бычьего сывороточного альбумина на основе хитозана методом хемосорбции // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. №. 34. С. 1-12.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № FSWM-2020-0037).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОВ $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$

Овезов М.К.¹, Рябко А.А.¹, Тучковский А.К.², Врублевский И.А.², Максимов А.И.³, Мошников В.А.³

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

strontiumx94@gmail.com

Гибридные перовскиты привлекают значительный интерес в области фотовольтаики, благодаря высокому коэффициенту поглощения, высокой подвижности и большой длине свободного пробега носителей заряда, подходящей для поглощения солнечного света шириной запрещенной зоны и прямозонной структуре [1]. Гибридные перовскиты широко исследуются также для создания фотодетекторов, детекторов рентгеновского излучения, а также мемристоров [2-4]. Однако используемые гибридные перовскиты $MAPbI_3$ и $FAPbI_3$, где MA - катион метиламмония (MA^+ , $CH_3NH_3^+$) и FA - катионов формамидиния (FA^+ , $CH(NH_2)_2^+$), подвержены сильной деградации. Введение катиона с большим ионным радиусом и более высокой температурой кипения в гибридный перовскит может способствовать стабилизации кристаллической структуры и замедления миграции ионов [5]. В данной работе были синтезированы гибридные перовскиты $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$, где в качестве катионов, обладающих большим радиусом иона, использовались катионы моноэтаноламмония (MEA^+ , $HOCH_2CH_2NH_3^+$). Моноэтаноламин обладает большей температурой кипения, чем метиламин. Безусловно, особенностью катиона MEA является также наличие ОН-групп.

Моноэтаноламмоний йодид (MEAI) получали нейтрализацией моноэтаноламина йодистоводородной кислотой до pH 6,5. Затем раствор выпаривали на водяной бане при температуре 90 °С, осадок отфильтровывали в вакууме. Полученный моноэтаноламмоний йодид растворяли в диметилформамиде (ДМФА) при нагреве 60 °С, к нему добавляли раствор йодида свинца в ДМФА в молярном соотношении 1:1. Для вариации доли катиона метиламмония в $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ полученный раствор смешивали с раствором метиламмония йодида (MAI) и PbI_2 с одинаковой молярной концентрацией в соотношении 1:3, 1:1 и 3:1. Полученные образцы исследовались с помощью рентгенофазового анализа (РФА), спектрофотометрии, а также измерялись вольтамперные характеристики. Для рентгенофазового анализа образцы наносились методом капания с последующим отжигом при температуре 110-120 °С. Поликристаллические пленки $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ наносились методом центрифугирования из раствора диметилформамида и диметилсульфоксида (объемное соотношение 4:1) с массовой концентрацией $MA_xMEA_{1-x}PbI_3$ -400 мг/мл с дальнейшим отжигом при температуре 110 °С в течение 10 мин. Скорость центрифугирования составляла 3000 об/мин (в течение 30 с) с предварительным центрифугированием на скорости 1000 об/мин (10 с). Для измерения вольтамперных характеристик перовскитные пленки наносили на керамические подложки со встречно-штыревыми золотыми электродами.

Результаты РФА с интенсивными пиками, которые были отнесены к плоскостям (110), (220), (310), (224), (330), и незначительными пиками плоскостей (200), (202) и (312) подтвердили тетрагональную структуру перовскита. С увеличением доли МЕА наблюдалось смещение пиков рентгенограмм в сторону увеличения угла 2θ , указывающее на увеличение межплоскостных расстояний кристаллической решетки. При этом образцы, полученные из раствора MAI и PbI_2 (без использования метиламмония йодида) не представляет собой структуру перовскита. Образец $\text{MA}_{0.75}\text{MEA}_{0.25}\text{PbI}_3$ демонстрирует незначительное увеличение оптической ширины запрещенной зоны относительно ширины запрещенной зоны MAPbI_3 ($E_g \approx 1.6$ эВ). В то время как образцы $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ и $\text{MA}_{0.25}\text{MEA}_{0.75}\text{PbI}_3$ демонстрировали значительное увеличение ширины запрещенной зоны до 1.75 и 1.94 эВ, соответственно. Результаты измерений вольтамперных характеристик показали снижение гистерезиса при увеличении доли МЕА, что может указывать на снижении ионного транспорта. Образцы пленок $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ также демонстрировали фотоотклик на облучение в видимой области спектра.

Таким образом, полученные гибридные перовскиты $\text{MA}_x\text{MEA}_{1-x}\text{PbI}_3$ представляют значительный интерес для практического применения, благодаря потенциально большей стабильности. Гибридный перовскит $\text{MA}_{0.5}\text{MEA}_{0.5}\text{PbI}_3$ обладает шириной запрещенной зоны оптимальной для применения в tandemных фотовольтаических структурах на основе кремниевых солнечных элементов

1. Krishna B. G. et al. Progress in ambient air-processed perovskite solar cells: Insights into processing techniques and stability assessment//Solar Energy. 2021. Т. 224. С. 1369-1395.

2. Ahmadi M. et al. A review on organic–inorganic halide perovskite photodetectors: device engineering and fundamental physics//Advanced Materials. 2017. Т. 29. №. 41. С. 1605242.

3. Kim Y.C. et al. Printable organometallic perovskite enables large-area, low-dose X-ray imaging//Nature. 2017. Т. 550. №. 7674. С. 87-91.

4. Zhu X. et al. Iodine vacancy redistribution in organic–inorganic halide perovskite films and resistive switching effects//Advanced Materials. 2017. Т. 29. №. 29. С. 1700527.

5. Hsiao K. C. et al. Acetamidinium Cation to Confer Ion Immobilization and Structure Stabilization of Organometal Halide Perovskite Toward Long Life and High-Efficiency p-i-n Planar Solar Cell via Air-Processable Method//Solar Rrl. 2020. Т. 4. №. 9. С. 2000197.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №23-42-10029, <https://rscf.ru/project/23-42-10029/>).

ИЗОРЕТИКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ С ГИБКИМИ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫМИ АЛКИЛЬНЫМИ ЛИНКЕРАМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Пузырьков А.А., Селютин А.А., Пенькова А.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
artur.puzyrkov@yandex.ru

В настоящее время металлоорганические каркасы (MOF) представляют особый интерес для нужд энергетики и охраны окружающей среды, необходимость в новых MOF с уникальными свойствами возрастает с каждым днем. Дизайн и синтез оригинальных металлоорганических каркасов не только преодолевают ограничения традиционных структур, но и создают новые интересные материалы с низкой плотностью и большой площадью поверхности. Контролируемое расположение органических линкеров может влиять на кристаллическую структуру, формирующуюся в условиях сольватермальной системы, например, за счет координационной природы ионов металлов, симметрии органических лигандов и эффектов среды. На данный момент MOF активно используются в ионном обмене, адсорбции и хранении газов [1], процессах разделения [2], реакциях полимеризации [3], доставке лекарственных препаратов [4] и других биомедицинских приложениях [5]. В нашем исследовании мы демонстрируем синтез и характеристику серии MOF на основе цинка и различных дикарбоновых кислот (янтарная, адипиновая и азелаиновая).

Для синтеза растворы дикарбоновой кислоты (в ацетонитриле, ДМФА, этаноле) и ацетата цинка смешивали в стеклянном флаконе, соотношения ацетата цинка и дикарбоновой кислоты 1:1. Запаянные флаконы с растворами нагревали и выдерживали при 70 °С в течении пяти дней. Белые кристаллические осадки отделяли от раствора с помощью центрифугирования. Осадки промывали последовательно этанолом, метанолом и дихлорэтаном. Промытые MOF сушили и подвергали термоактивации в вакуумном сушильном шкафу при 70 °С, сначала при атмосферном давлении, а

затем в вакууме (остаточное давление 100 кПа).

Полученные MOF были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, низкотемпературной сорбции азота и ИК-спектроскопией. Все полученные вещества, согласно данным рентгенофазового анализа, являются достаточно хорошо кристаллизованными веществами. Для уточнения молекулярной структуры синтезированных веществ были получены и идентифицированы ИК-спектры. Основным свидетельством получения вещества является отсутствие в спектре полосы валентных колебаний связи C=O неионизированной карбоксильной группы, расположенной в области 1700-1750 см⁻¹. Наблюдаемые полосы в области 1550 см⁻¹ свидетельствуют о возникновении ионной связи и координации к ионизированной карбоксильной группе атомов цинка. Наличие валентной полосы Zn-O при 420 см⁻¹ также подтверждает это. В области 1200-420 см⁻¹ в спектре всех полученных MOF зафиксированы полосы симметричных и асимметричных колебаний CH₂-групп углеводородной цепи. В области 1300-700 см⁻¹ наблюдаются различные колебания атомов водорода в углеводородной цепи. Их количество также увеличилось с ростом углеродной цепи (C₂-C₇).

Величина удельной поверхности является одним из важнейших свойств микропористых материалов, таких как MOF. Данные изотерм сорбции-десорбции азота при низких температурах для всех синтезированных препаратов свидетельствует о микропористости полученных MOF.

В таблице 1 приведены значения удельной поверхности, рассчитанные методами БЭТ.

Табл. 1. Удельная поверхность (м²/г) для всех MOF

Линкер/Среда	Ацетонитрил	ДМФА	Этанол
C ₂	30	35	32
C ₄	120	65	79
C ₇	460	190	280

С увеличением длины углеводородной цепи в молекуле линкера значение удельной площади поверхности изменяется симбиотически. Это свидетельствует об увеличении порового пространства. Это, очевидно, связано с возможностью заполнения поглощающим газом не только области вокруг металлического мода, но и пространств между углеводородными фрагментами. Также прослеживается зависимость между объемом пор и типом растворителя, используемого при синтезе этих веществ. Уменьшение прочности связей между молекулами растворителя и атомом металла четко ассоциируется с увеличением свободного объема внутри структуры. Ацетонитрил и спирт легче удаляются в процессе термической активации MOF в вакууме при повышенной температуре. Возможно, здесь также играет роль летучесть (и температура кипения) этих растворителей.

1. Suh M.P., Cheon Y.E., Lee E.Y. // *Coord Chem Rev.* 2008. V. 252. №. 8-9. P.1007-1026.
2. Ma S., Sun D., Ambrogio M., Fillinger J.A., Parkin S., Zhou H.-C. // *J Am Chem Soc.* 2007. V. 129. №. 7. P. 1858-1859.
3. Uemura T., Ono Y., Kitagawa K., Kitagawa S. // *Macromolecules.* 2008. V. 41. №. 1. P. 87-94.
4. Horcajada P., Serre C., Maurin G., et al. // *J Am Chem Soc.* 2008. V. 130. №. 21. P. 6774-6780.
5. Horcajada P., Serre C., et al. // *Angewandte Chemie International Edition.* 2006. V. 45. №. 36. P. 5974-5978.

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

2D КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕТРАКИС-АЦИЛПИРАЗОЛОНАТОВ СЕРЕБРА И ЛАНТАНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ СЕНСОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЦИСТЕИН

Семешкина Д.Д., Белоусов Ю.А.

Московский государственный университет, Москва, Россия
semeshkina.d@gmail.com

Создание методов определения цистеина в присутствии других аминокислот является важной задачей, поскольку его повышенная концентрация является фактором риска для развития различных сердечно-сосудистых и нейродегенеративных заболеваний. Существующие методы детектирования требуют сложного аппаратного обеспечения и чувствительны ко многим физико-химическим факторам [1].

В настоящей работе предложен сенсорный материал на основе 2D каркасных металлорганических полимеров лантаноидов с серебром состава [AgLn^{1-x}Ln²_{1-x}(Q^{cy})₄]_n (Ln¹Ln² = EuTb,

SmTb, SmDy; HQ^{Cy} – 4-(циклогексанкарбонил)-5-метил-2-фенил-2,4-дигидро-3H-пиразол-3-он). В качестве сенсорного сигнала (рис. 1) используется отношение интегральных интенсивностей полос поглощения лантаноидов, которые являются независимыми излучательными центрами. Изменение характера спектра эмиссии смешаннометаллического комплекса в присутствии цистеина приводит к смене наблюдаемого цвета люминесценции, и, таким образом, позволяет оценивать аналитический сигнал визуально. Показано, что сенсорный материал селективен по отношению к другим аминокислотам (глицину, L-фенилаланину, L-метионину).

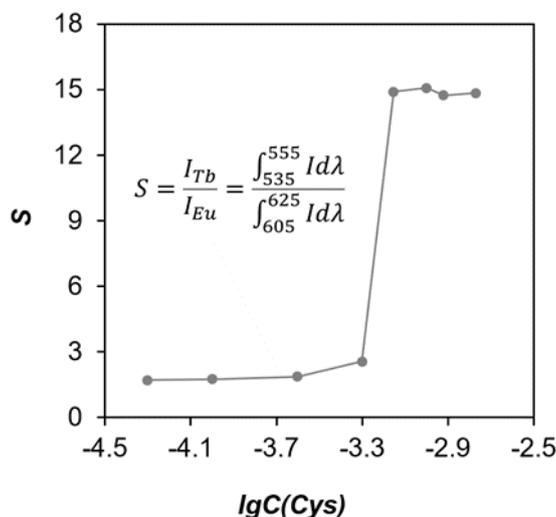


Рис. 1. Зависимость аналитического сигнала S от логарифма концентрации цистеина в растворе

1. Nagendraraj T. и др. Targeted cysteine and glutathione detection in extra/intracellular systems by copper-based fluorescent imaging probes // Coord. Chem. Rev. 2023. Т. 495. С. 215368.

АМИНОЦИЛОКСИГЕРМАТРАНЫ НА ОСНОВЕ БИС-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)-АМИНО-ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)-МЕТАНА

Титова С.П.^{1,2}, Лёзов Д.В.^{1,2}

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия
sophya.titova@yandex.ru

Одним из перспективных направлений современной органической химии является синтез и дальнейшее изучение германийорганических соединений в гипервалентном состоянии. Германтраны представляют собой бициклические органические производные триэтанолamina с общей формулой $RGe(OCH_2CH_2)_3N$. Они интересны для изучения, поскольку в них присутствует неклассическая химическая связь. Благодаря координационным связям с азотом германтраны проявляют биологическую активность [1]. Различные исследования показывают противовирусную, антибактериальную, антиоксидантную, анальгезирующую, противоанемическую и прочую активность соединений германия [2,3]. Цель настоящего исследования - изучить взаимодействие солей германия (глицинат, L-лейцинат и L-валинат) с бис-(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)-метаном.

В ходе работы были выполнены синтезы трех солей германия, а также их последующий анализ с использованием ИК и ЯМР спектроскопии для определения структурных характеристик и подтверждения состава.

Синтез 1-аминоацилоксигермантанов осуществлялся в два этапа. Сначала при 80°C в водной среде формировались комплексы диоксида германия с аминокислотами (глицин, L-лейцин, L-валин). Затем эти комплексы вступали в реакцию с бис-(2-гидроксиэтил)-амино-трис(гидроксиметил)-метаном при 90°C, что приводило к образованию 1-аминоацилоксигермантанов. Схема синтеза представлена на рисунке 1.

В результате получены ранее неизвестные 1-аминоацилоксигермантаны, которые охарактеризованы методами ИК и ЯМР-спектроскопии.

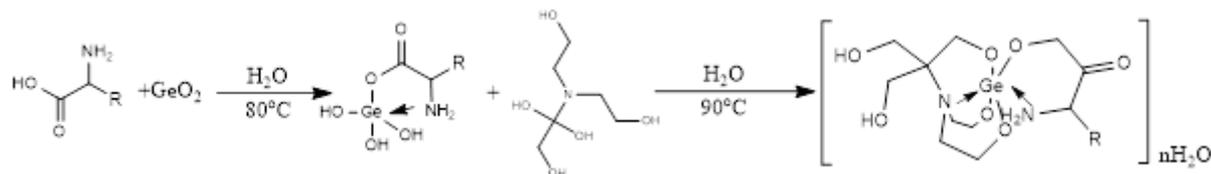


Рис. 1. Общая схема синтеза

1. Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А. Биологическая активность органических соединений германия (обзор) // Химико-фармацевтический журнал. 2012. № 11. С. 3-6.
2. Воронков, М.Г., Кочина Т.А., Елисеев Г.С. Герматранильные производные биологически активных карбоновых кислот // Физика и химия стекла. 2012. т. 38. № S6. С. 921–925.
3. Кадомцева А.В. и др. Биологически активные координационные соединения германия, синтез и физико-химические свойства // Журнал органической химии. 2021. № 6. С. 788-801.

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ гос. рег. 1023032900385-8-1.4.3) Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН). Авторы выражают благодарность Инжиниринговому центру Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

НОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИСТЕМАХ $ВАХ_2 - ВА(SCN)_2 - H_2O$

Хасанов К.А.¹, Киреев В.Е.², Чаркин Д.О.^{1,2}, Аксенов С.М.²

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

²ФИЦ «Кольский научный центр РАН», Апатиты, Россия

hasanov200533@gmail.com

Неорганические соединения, содержащие более одного аниона, обладают богатой структурной химией. При определенных условиях могут формироваться как каркасные, так и слоистые структуры. В последнем случае достаточно часто образуются слои, построенные по мотиву глета (α -формы PbO). В частности, они присутствуют в структурах многих соединений состава $MX(ABC)$, где $M = Sr, Ba, Pb, Eu^{II}, Ln$ начала ряда; $X = Cl, I$; ABC – линейный трехатомный анион (OCN^-, SCN^-, N_3^-); для $BaCl(SCN)$ описан и моногидрат. Структуры хлоридов и иодидов отличаются друг от друга; данные о бромиде в литературе отсутствуют.

В настоящей работе проведен поиск новых соединений в псевдотройных системах $BaBr_2 (BaI_2) - Ba(SCN)_2 - H_2O$ по аналогии с известными хлорид-тиоцианатами бария. Из водных растворов выделены кристаллы нового соединения $BaI(SCN) \cdot 4H_2O$. Его кристаллическая структура является нецентросимметричной и пока что не имеет аналогов. Слои состава $[Ba(SCN)(H_2O)_4]^+$, построенные из координационных полиэдров бария, чередуются со слоями, образованными анионами I^- . Между слоями образуются водородные связи $OH \cdots I$ (Рис. 1).

Взаимодействие безводных $BaBr_2 (BaI_2)$ и $Ba(SCN)_2$ в запаянных кварцевых ампулах приводит к образованию двух новых соединений $BaBr(SCN)$ и $BaI(SCN)$. Бромид является полным структурным аналогом соответствующего хлорида и построено чередованием глетоподобных слоев $[Ba_2Br_2]^{2+}$, между которыми располагаются двойные слои из анионов SCN^- . Иодид-тиоцианат является изоструктурным аналогом $PbCl(SCN)$ и одной из полиморфных форм $BaI(OCN)$; его структура является производной от $PbCl_2$ (Рис. 2).

Кристаллические структуры всех трех новых соединений определены методом монокристаллической дифракции (Таблица 1).

Табл. 1. Кристаллографические параметры новых соединений

Соединение	Пр.гр.	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	R_1
$BaBr(SCN)$	$P2_1/m$	5.9873(2)	4.7074(2)	8.8044(3)	99.121(3)	0.023
$BaI(SCN)$	$Pnma$	9.3150(6)	4.8168(2)	11.9968(7)	90	0.020
$BaI(SCN) \cdot 4H_2O$	$I2mb$	7.4803(2)	16.0959(4)	24.0037(1)	90	0.021

Можно полагать, что близость ионных радиусов Cl^- и Br^- приводит к изоструктурности $BaCl(SCN)$ и $BaBr(SCN)$. В то же время, бромидный аналог $BaCl(SCN)(H_2O)$ получить пока что не удается. Существенное возрастание ионного радиуса при переходе от Br^- к I^- приводит к тому, что $BaI(SCN)$ кристаллизуется в другой структуре.

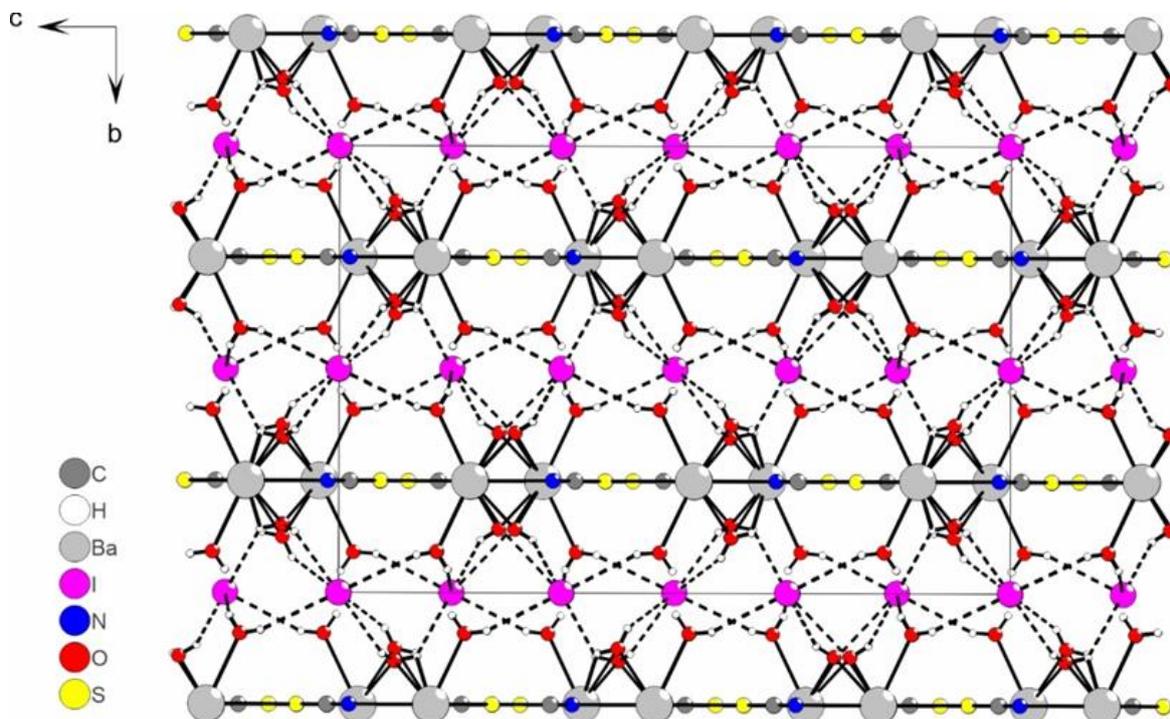


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{BaI(SCN)} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

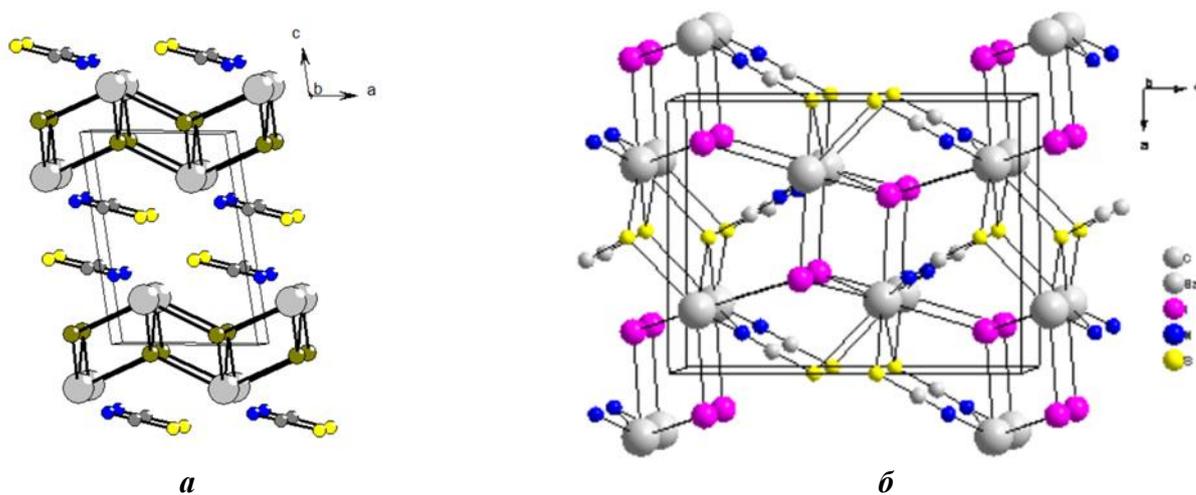


Рис. 2. Кристаллическая структуры BaBr(SCN) (а) и BaI(SCN) (б)

1. Киреев В.Е., Хасанов К.А., Чаркин Д.О., Аксенов С.М. Журнал структурной химии 66 (2025) 138190 (в печати).

**Новые
стеклообразные и
стеклокристаллические
материалы**

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЪЕМНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ИК СВЕТИОДИОДАХ

Баршенин А.К., Мелконян П.С., Клинков В.А., Семенча А.В.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
sci.akbarsh@gmail.com

Поиск и моделирование оптимальных форм, структуры и состава оптического элемента из халькогенидного стекла для повышения внешнего квантового выхода светодиодов в ИК-области спектра и изменения диаграммы направленности – важный этап разработки датчиков, работающих в ИК диапазоне спектра.

Параметры моделирования: источник излучения - InAs (показатель преломления 3,6); длина волны 3400 нм; моделирование происходит на основе программного обеспечения Ansys Zemax Opticstudio. Созданы модели основных геометрических форм, используемых для вывода излучения, таких как полусфера, усеченный эллипсоид (вытянутый и сплюснутый), параболоид, сфера Вейерштрасса [1].

Повышение направленности излучения приводит к снижению общего внешнего квантового выхода светодиода, и наоборот, использование форм таких как полусфера и сфера Вейерштрасса позволяют добиться максимального внешнего квантового выхода, однако излучение в таком случае направлено во все стороны равномерно. Лучшую направленность даёт составная форма, состоящая из двух фигур – усеченного конуса и усеченного эллипсоида на конце конуса. Для дальнейшего повышения интенсивности излучения стоит пойти другим путем – отказаться от попытки сформировать узконаправленный пучок линзой, размещенной на полупроводнике, а использовать вторичные оптические элементы, тогда, например, использование полусферы как первой линзы вместе с эллипсоидной отражающей поверхностью позволяет достичь значительно большей направленности светового потока.

Так же важным этапом моделирования был подбор составов стекол. Поскольку в одной из наиболее удачных попыток, была использована составная форма, то были проведены моделирования при разных составах этих частей формы. Известно, что для повышения квантового выхода применяют стекла, имеющие промежуточное значение показателя преломления между полупроводником и воздухом для повышения критического угла [1], исходя из этой идеи была смоделирована структура, создающая градиентный переход показателя преломления. Помимо этого, сделаны попытки подбора материалов для просветляющего покрытия.

1.Берг А., Дин П. Светодиоды. М.: Мир, 1979. 687 с.

СЕЛЕКТИВНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ СТЕКЛОКЕРАМИКИ $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЕЕ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОЗРАЧНОСТИ

Благин Р.Д., Суханов М.В.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых РАН, Нижний Новгород, Россия
blagin.roman@gmail.com

Халькогенидные стеклокерамики – перспективные функциональные материалы для ИК-оптики, обладающие улучшенными механическими и теплофизическими свойствами по сравнению с халькогенидными стеклами, сохраняющие высокую прозрачность в спектральном диапазоне 2–16 мкм [1].

Ранее было показано, что в системе $Ga_xGe_{100-x-y}Se_y$ имеется состав $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$, пригодный для получения стеклокерамики, с прозрачностью более 50% в диапазоне 5–16 мкм, высоким значением вязкости разрушения, модулем упругости, абразивной стойкостью, высокой температурой стеклования стеклянной матрицы 321°С и содержанием кристаллической фазы на основе твердых растворов селенидов галлия-германия со структурой сфалерита до 45–55 об.% [2, 3]. Кристаллический селенид галлия способен включать значительные количества d-переходных металлов, что делает легированную стеклокерамику $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$ перспективной для источников излучения диапазона 4–6 мкм.

Ключевыми параметрами, влияющими на рассеяние излучения в оптическом материале, являются средний размер кристаллов, их объемная доля, наличие более крупных «ошибочных» кристаллов, разница показателей преломления кристаллической фазы и матрицы стекла [4]. Традиционным подходом при получении халькогенидной стеклокерамики является формирование

субмикронных кристаллов при длительном отжиге предварительно полученного стекла. В этом случае согласование показателей преломления (n) матрицы стекла и кристаллов не требуется [4]. Другим, практически не используемым в настоящее время подходом к получению стеклокерамик, является выращивание кристаллической фазы из расплава при его закалке. Его преимущество – экспрессность, расширение числа возможных составов и высокая доля кристаллической фазы. Стеклокерамика $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$, полученная этим методом, имеет средний размер кристаллов 2–5 мкм и характеризуется высоким уровнем рассеяния и ее низкой прозрачностью в области потенциальной оптической накачки d-переходных металлов 1.5–5 мкм.

В настоящей работе для улучшения прозрачности стеклокерамики $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ в диапазоне 1–5 мкм предложено селективное легирование ее компонентов (матрица стекла или кристаллы) добавками, влияющими на их показатель преломления. На основании кристаллохимического анализа возможных замещений в структуре типа сфалерита в качестве таких макро- и микродобавок предложены S, Te, As, Sb, Sn, Zn, Pb, Al, In, Cd, Fe, PЗЭ, NaCl, CsI. Ожидаемое распределение добавок и их влияние на показатель преломления соответствующих компонентов приведены в таблице 1. Из анализа литературных данных о показателе преломления матрицы стекла и селенида галлия следует, что для улучшения прозрачности стеклокерамики $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ необходимо снизить показатель преломления кристаллов или/и увеличить показатель преломления стеклянной матрицы.

Табл. 1. Компонент преимущественного нахождения добавки в стеклокерамике $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ и его влияние на показатель преломления

Влияние на n	Кристаллы	Стеклянная матрица
повышают n	Ga, In, Cd	Ge, PЗЭ, As, Sb, Pb, Sn, Te
снижают n	Li, Mg, Al, Zn, S	Na, Cs, Cl, I

В работе получены образцы стеклокерамик $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Se}_{60}$ с добавками 0.1–15 ат.% S, Te, Sb, As, Sn, Zn, Pb, In, Al, Cd, Fe, PЗЭ, NaCl, CsI путем сплавления простых особо чистых веществ в вакуумированных кварцевых ампулах и закалкой расплава от 700–850°C в воду. Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, совмещенной с энергодисперсионным рентгеноспектральным микроанализом, ИК-спектроскопии изучена микроструктура, фазовый состав, распределение макрокомпонентов и легирующих компонентов стеклокерамик, прозрачность в диапазоне 1–16 мкм. Добавками с высокой селективностью распределения являются S, PЗЭ, Sb, Te. Они могут быть использованы для сближения показателя преломления компонентов стеклокерамики и улучшения ее прозрачности в области 1–5 мкм. Эффективность этого подхода продемонстрирована на примере добавки лантана.

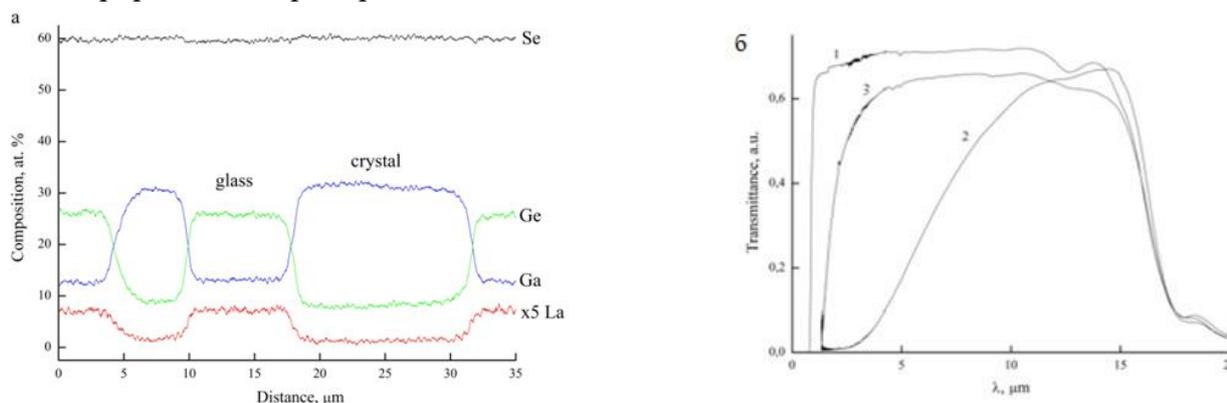


Рис. 1. а – распределение элементов в стеклокерамике $\text{Ga}_{19.5}\text{Ge}_{19.5}\text{La}_1\text{Se}_{60}$, б – спектры пропускания образцов стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$ (1) и стеклокерамик $\text{Ga}_{20}\text{Ge}_{20}\text{Se}_{60}$ (2), $\text{Ga}_{19.5}\text{Ge}_{19.5}\text{La}_1\text{Se}_{60}$ (3) толщиной 2 мм

Получены образцы стеклокерамик состава $\text{La}_x\text{Ga}_{20-0.5x}\text{Ge}_{20-0.5x}\text{Se}_{60}$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 5, 10$). Установлено, что лантан селективно концентрируется в стеклянной матрице с коэффициентом распределения 3.4 ± 0.6 (отношение концентрации в стекле к концентрации в кристалле) (рис. 1а). Методом эллипсометрии показано, что селенид лантана увеличивает показатель преломления стекла $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}$, соответствующего составу матрицы. Стеклокерамика с $x = 1$ обладает максимальной и на 55 % большей прозрачностью в области 2–5 мкм, чем исходная стеклокерамика $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_{20}\text{Se}_{60}$ с $x = 0$ (рис. 1б). Этому составу отвечает минимальное различие показателей преломления кристаллов и стеклянной матрицы.

Результаты исследования позволяют предложить новый эффективный подход для получения

оптических материалов на основе халькогенидных стеклокерамик с улучшенной прозрачностью и высокой долей микронных кристаллов.

1. Mecholsky J.J. et al. Microstructure and properties of an infra-red transmitting chalcogenide glass-ceramic. J Mater Sci. 1976; 11: 1952-60.
2. Velmuzhov A.P. et al. Peculiarities of $GaxGe_{100-x-y}Se_y$ glasses crystallization as potential materials for optical IR glass-ceramics, Journal of Non-Crystalline Solids, 570 (2021) 121018.
3. Sukhanov M.V. et al. The $Ga_{20}Ge_{20}Se_{60}$ glass-ceramics as a promising long-wave IR optical material, J. Non-Cryst. Solids 590 (2022) 121700.
4. Ketkova L.A. et al. Transparent IR glass ceramics: Requirements for the dispersed structure and for the methods of its control, J. European Ceram. Soc., 41 (2021) 7852–7861.

Работа выполнена при финансовой поддержке национального проекта «Наука и университеты» в рамках созданной лаборатории «Высокочистые халькогенидные стекла для фотоники среднего ИК-диапазона», государственное задание FFSR-2024-0001.

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СВОЙСТВА БАРИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПРОТОННО-КЕРАМИЧЕСКИХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Вепрева А.И., Дубовцев Д.Ю., Кузьмина К.А., Кудрявцева А.С., Саетова Н.С., Кузьмин А.В.
Вятский государственный университет, Киров, Россия
a.vrepva98@mail.ru

Переход от твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с рабочей температурой 800-1000°C к протонно-керамическим топливным элементам (ПКТЭ), у которых более низкая рабочая температура (600-700°C), увеличивает срок службы энергоустановки, а также облегчает подбор конструкционных материалов. Для герметизации таких элементов, наиболее подходящими материалами являются стеклогерметики, среди которых бариево-силикатные стекла нашли широкое применение. Разработанное ранее стекло системы $BaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO-B_2O_3$ для герметизации ПКТЭ обладает необходимыми характеристиками, такими как: термическая совместимость, газоплотность, стойкость в окислительной и восстановительной атмосферах и низкая электропроводность. Однако оно обладает недостаточно высокой вязкостью при температуре эксплуатации, что может привести к нарушению целостности конструкции. Решением данной проблемы стало введение в состав шихты оксидов редкоземельных элементов, увеличивающих вязкость и температуру герметизации. В большинстве работ исследуется влияние элементов группы лантаноидов на свойства стекла, но наиболее подробно описываются только люминесцентные и оптические свойства, а информации о влиянии на термические свойства недостаточно.

Ранее мы рассматривали влияние введения оксида лантана на свойства стекла базового состава $55,8BaO-28,1SiO_2-1,7Al_2O_3-4,4MgO-10B_2O_3$, путем частичного замещения оксида бора. Это позволило повысить вязкость стекла и увеличило температуру герметизации с 700 до 770°C. В данной работе будет рассмотрено влияние частичного замещения оксида бора оксидом лютеция на термические и физические свойства разработанного ранее бариево-силикатного стекла.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

ОПИСАНИЕ ПОЛИЩЕЛОЧНОГО ЭФФЕКТА В СТЕКЛАХ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИ МИКРОНЕОДНОРОДНОГО СТРОЕНИЯ СТЕКЛА

Добощ А.Ю.¹, Соколов И.А.^{1,2}

¹*Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия*

²*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия*
alex_dbsh@mail.ru

Эффект двух щелочей или полищелочной эффект (ПЩЭ) – явление известное, но до сих пор не имеющее однозначного и общепринятого объяснения.

С нашей точки зрения, для описания проявления ПЩЭ с «химических» позиций наиболее пригодна модель микронеоднородного строения стекла, впервые предложенная в [1] для силикатных и боратных стекол, но дополненная, доработанная и расширенная для стекол различных классов (см. в [2]).

Согласно этой модели, структура сложного стекла с двумя подвижными катионами (или анионами), как и в случае стекол с одним подвижным катионом (анионом), можно описать при помощи комбинации неполярных и полярных (содержащих катионы металлов) структурных фрагментов, но в сложном стекле полярные фрагменты должны различаться по типу содержащегося в них катиона (аниона). Сквозная ионная проводимость как простых, так и полищелочных (полианионных) стекол появляется при концентрациях ионов-носителей тока (или полярных фрагментов) свыше $[M^+] \geq 8 \cdot 10^{-3}$ моль/см³, когда полярные фрагменты структуры образуют сплошную подрешетку по всему объему стекла.

В случае полищелочных стекол картина ионной миграции несколько сложнее, т.к. миграция щелочного катиона одного типа в среде полищелочных полярных фрагментов структуры затруднена поскольку катион одного типа должен преимущественно двигаться по собственным вакансиям, а катион второго типа – также по собственным [3].

Тогда при низких концентрациях подвижных ионов удельная электропроводность полищелочного стекла (σ_{Σ}) аддитивно складывается из проводимостей монощелочных стекол ($\sigma_{M'+}$ и $\sigma_{M''+}$) с объемной концентрацией разных щелочных ионов, совпадающей с их объемной концентрации в сложном полищелочном стекле:

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma_{M'+} + \sigma_{M''+} \quad (1)$$

В этом случае подвижные ионы переносят ток независимо друг от друга, и степень влияния одного щелочного иона на подвижность другого незначительна. В результате суммирование парциальных удельных электропроводностей двух простых стекол в сложном полищелочном стекле и приводит к проявлению ПЩЭ.

Однако при более высоких концентрациях подвижных ионов двух типов, из-за увеличения числа статистически возможных состояний, связанных с увеличением концентрации полищелочных фрагментов и сопутствующих факторов, в уравнении (1) появляется энтропийный фактор, который возрастает с увеличением концентрации щелочных оксидов. Тогда выражение (1) следует записывать следующим образом:

$$\sigma_{\Sigma} = (\sigma_{M'} + \sigma_{M''}) \cdot \exp(-(\Delta S'/2R)) \quad (2)$$

Электропроводность таких стекол уменьшается вследствие относительно невысокой степени диссоциации полищелочных фрагментов, появлению пространственных затруднений при совместном движении ионов разного размера и изменению подвижностей каждого иона. Последнее обусловлено тем, что отрицательно заряженные вакансии в объеме стекла от более подвижных катионов тормозят их движение, но частично ускоряют движение более медленных катионов. В итоге проводимость сложного стекла определяется соотношением объемных концентраций поли- и монощелочных фрагментов и его проводимость определяется потоком избыточных катионов, а часть катионов того же типа в составе смешанных фрагментов в переносе электричества не участвует (рис.1).

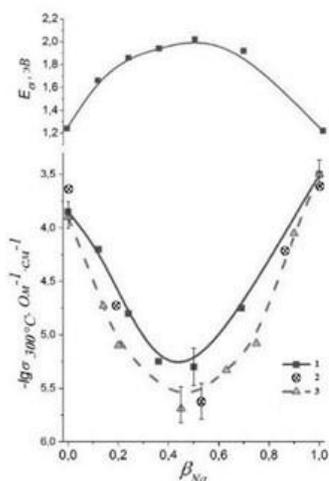


Рис. 1. Изменение удельной электропроводности (σ , при 300°C) и энергии активации электропроводности (E_{σ}) при замещении оксида лития на оксид натрия в стеклах системы $(33,3-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Na}_2\text{O}-66,7\text{SiO}_2$. 1, 2 – данные настоящей работы и справочные данные [4], 3 – расчет по формуле (2) по собственным и справочным данным [4] для соответствующих монометаллических составов

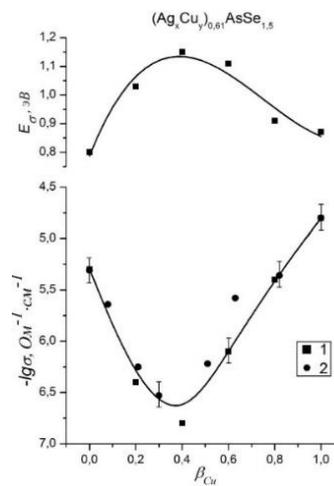


Рис.2. Изменение удельной электропроводности (при 20°C) и E_{σ} при замещении серебра на медь в стеклах системы $(\text{Ag,Cu})_{0,61}\text{AsSe}_{1,5}$. 1 – данные настоящей работы, 2 – расчет по формуле (1) по данным [2].

Замещение одного одновалентного катиона другим в составе халькогенидных стекол также сопровождается нелинейным изменением электрических параметров, что внешне напоминает ПЩЭ. Но в этом случае происходит смена основного вида носителя тока: смешанная ионно-электронная проводимость серебросодержащих составов сменяется чисто электронной у медных стекол. Тем не менее, подход, предложенный в [1], вполне приемлем и для стекол этих систем (рис.2).

Таким образом, нелинейное изменение электрических параметров при замещении в составе стекла одного моновалентного катиона другим – полищелочной эффект – удовлетворительно объясняется в рамках модели микронеоднородного строения стекла, а его проявление связано не только с миграцией двух подвижных ионов, ПЩЭ более общее явление.

1. Мюллер Р.Л. Электропроводность стеклообразных веществ, Ленинград.: Изд-во ЛГУ, 1968. 252 с.
2. Соколов И.А. Стеклообразные твердые электролиты. Структура и природа проводимости. СПб.: Изд-во Политехнического университета. 2010. 392 с.
3. Свиридов С.И. Диффузия в оксидных стеклах и расплавах. СПб.: Изд-во ВВМ, 2022. 309 с.
4. Sci Glass: Database and Information System. Version 9.0. Premium Edition. Newton: ITC. 2018. <http://www.sciglass.info>.

СТЕКЛОГЕРМЕТИКИ ДЛЯ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТЕЙ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Дубовцев Д.Ю., Вепрева А.И., Саева Н.С., Кузьмин А.В.

Вятский государственный университет, Киров, Россия

usr22638@vyatsu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – это устройства, преобразующие химическую энергию взаимодействия топлива (например, водорода) с окислителем (например, воздухом) в электрическую энергию. Существует несколько типов ТОТЭ, но наиболее распространены планарные и трубчатые конструкции. Планарная конструкция обладает большей плотностью мощности, чем трубчатый ТОТЭ, но планарные ТОТЭ требуют газонепроницаемого уплотнения по периметру мембранно-электродного блока. ТОТЭ трубчатой конструкции широко распространены благодаря их долгосрочной стабильности и устойчивости при термоциклировании. Трубчатые ТОТЭ требуют герметизации только в местах соединения интерконнектора с ячейками или газовыми коллекторами. Очевидно, что качество уплотнения должно быть высоким, чтобы предотвратить даже малейшие утечки, которые могут ухудшить характеристики ТОТЭ. Для этих целей применяют герметики, которые должны быть стойкими в окислительной и восстановительной средах, не взаимодействовать с материалами ТОТЭ, иметь высокое электрическое сопротивление во избежание короткого замыкания. Помимо этого, важным свойством герметиков является подходящий коэффициент термического расширения, который должен соответствовать ТКЛР материалов ТОТЭ.

Стеклогерметики являются наиболее перспективными герметизирующими материалами. Их преимуществом является возможность разработать стеклогерметик для конкретной конструкции ТОТЭ с учетом согласования по величине ТКЛР с материалами элемента.

В настоящей работе были выбраны стеклогерметики следующих систем: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (#1), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-B}_2\text{O}_3$ (#2), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ (#3), $58,9\text{SiO}_2\text{-}11,3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3,7\text{CaO-}13,8\text{Na}_2\text{O-}0,6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}1,7\text{K}_2\text{O-}9,2\text{MgO-}0,9\text{B}_2\text{O}_3$ (мас. %) (#4) [1], $44,2\text{SiO}_2\text{-}7,8\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}38,0\text{SrO-}4,5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5,5\text{B}_2\text{O}_3$ (мас. %) (#5) [2].

Испытания стеклогерметиков проводились на модельных образцах, состоящих газового коллектора и интерконнектора. Материал интерконнектора и коллектора – нержавеющая сталь 08X17T с защитным покрытием из марганцево-кобальтовой шпинели (MnCo_2O_4). На рисунке 1а представлена принципиальная схема тестовой герметизации. Склейка проводилась по следующему режиму: нагрев до $950\text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $60\text{ }^\circ\text{C/ч}$ и 30 минутная выдержка при этой температуре, охлаждение до $850\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержка 24 ч. Для образца #3 требуется дополнительная нагрузка при склейке, около 20 г/см^2 , при отсутствии нагрузки в соединении образуются поры и трещины.

На рисунке 1б представлен тестовый образец со стеклом #4 после герметизации. После испытаний образец со стеклом #1 показал большое количество пор по всему периметру склейки. Повторная герметизация стеклом #1 не привела к улучшению, а наоборот к увеличению количества пор в стекле. В образцах #2 и #3 после герметизации не обнаружено видимых трещин и пор. Однако в ходе дальнейших выдержек при температуре $850\text{ }^\circ\text{C}$ в образце #3 обнаружено большое количество пор. Стеклогерметик #2 после выдержек показал отсутствие каких-либо видимых пор и трещин.

Образец #4 после герметизации имеет трещину по всему периметру склейки. Но после повторной герметизации трещину удалось залечить. После выдержки при температуре 850 °С в стеклогерметике также не было обнаружено видимых пор и трещин. В стекле #5 после герметизации имелось большое количество пор, после повторной герметизации их количество не изменилось.

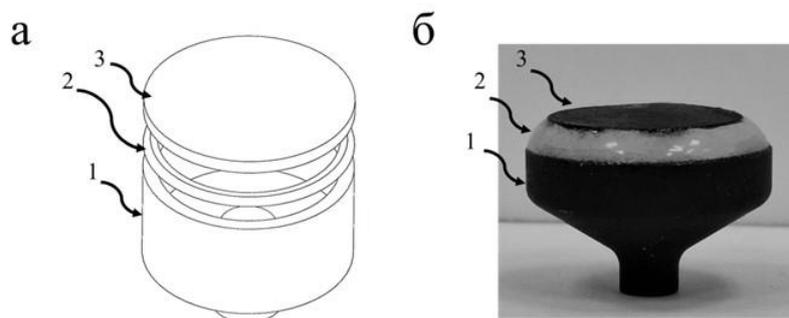


Рис. 1. Принципиальная схема герметизации (а), фотография тестовой склейки с газовым коллектором (б).
1 – газовый коллектор, 2 – стеклогерметик, 3 – интерконнектор

Таким образом, по результатам проведенных испытаний стеклогерметики системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO-CaO-B}_2\text{O}_3$ и $58,9\text{SiO}_2\text{-}11,3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}3,7\text{CaO-}13,8\text{Na}_2\text{O-}0,6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}1,7\text{K}_2\text{O-}9,2\text{MgO-}0,9\text{B}_2\text{O}_3$ показали лучшие результаты. В следующих работах планируется дальнейшее изучение данных типов герметиков.

1. Saetova N.S. et al. Alumina–silica glass–ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. Springer US, 2019. Vol. 54, № 6. P. 4532–4545.

2. Javed H. et al. Design and characterization of novel glass-ceramic sealants for solid oxide electrolysis cell (SOEC) applications // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. Vol. 15, № 4. P. 999–1010.

Исследования проводятся при финансовой поддержке программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ВЛИЯНИЕ SiO_2 НА СВОЙСТВА ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И СТРУКТУРУ СТЕКЛОБРАЗНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Ag}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$

Дыбин Н.А.¹, Фарзиев Т.В.¹, Марков В.А.^{1,2}

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
nikitadybin@yandex.ru

Твердотельные ионные эмиттеры на основе твердотельных электролитов с подвижными катионами серебра – активно развивающийся класс устройств. Перспективы применения подобных устройств в качестве двигательных установок для аппаратов формата CubeSat за счет компактности и малых значений энергопотребления по сравнению с электроракетными двигателями [1].

Ионные эмиттеры с подвижными катионами серебра изготавливают из кристаллических и стеклообразных твердотельных электролитов. Основное преимущество кристаллических электролитов заключается в высоком значении удельной ионной проводимости и малой энергии активации по сравнению со стеклообразными. К примеру, система RbAg_4I_5 имеет значение удельной ионной проводимости $0.2 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ и энергию активации 0.11 эВ при 300К, однако при контакте с атмосферной влагой пентаиодид серебра рублидия разлагается на непроводящую фазу Rb_2AgI_3 [2]. Стеклообразные электролиты к влаге более устойчивы, но имеют меньшее значение удельной ионной проводимости и высокие энергии активации.

При изучении литературы по стеклообразным электролитам с подвижными катионами серебра были обнаружены две системы: относительно химически устойчивая $30\text{Ag}_2\text{O-}10\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}60\text{P}_2\text{O}_5$, но с малым значением удельной ионной проводимостью $0.2\cdot 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 200°С и энергией активации 0.69 эВ [3] и $25\text{Ag}_2\text{O-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}55\text{P}_2\text{O}_5\text{-}15\text{SiO}_2$ с удельной ионной проводимостью $3\cdot 10^{-5} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при 300°С [4]. Система, легированная оксидом кремния, имеет значения удельной ионной проводимости выше, чем нелегированная, что не соответствует принципу аддитивности стекол, ведь силикатные стекла, в среднем, имеют удельную ионную проводимость ниже, чем фосфатные. В статье [4] не было

предположений о том, почему с увеличением оксида кремния удельная ионная проводимость возросла. Это и определило цель нашего исследования.

Целью работы являлось изучение влияния SiO_2 на свойства ионной проводимости и структуру стеклообразной системы $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$.

Для исследования были подготовлены образцы состава $30\text{Ag}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-(60-x)\text{P}_2\text{O}_5-x\text{SiO}_2$, где $x = 0, 5, 10, 15, 20$ мольных процентов (далее $x\text{SiO}_2/30\text{Ag}$). Синтез образцов проводили в корундовых тиглях в высокотемпературной печи, разогретой до 1400°C в течении 90 мин.

По результатам рентгенофазного анализа было подтверждено, что образцы $0\text{SiO}_2/30\text{Ag} - 15\text{SiO}_2/30\text{Ag}$ являются рентгеноаморфными, а образец $20\text{SiO}_2/30\text{Ag}$ на рентгенограмме имеет кристаллические фазы, из-за этого дальнейшее исследование данного образца не проводилось (рисунок 1).

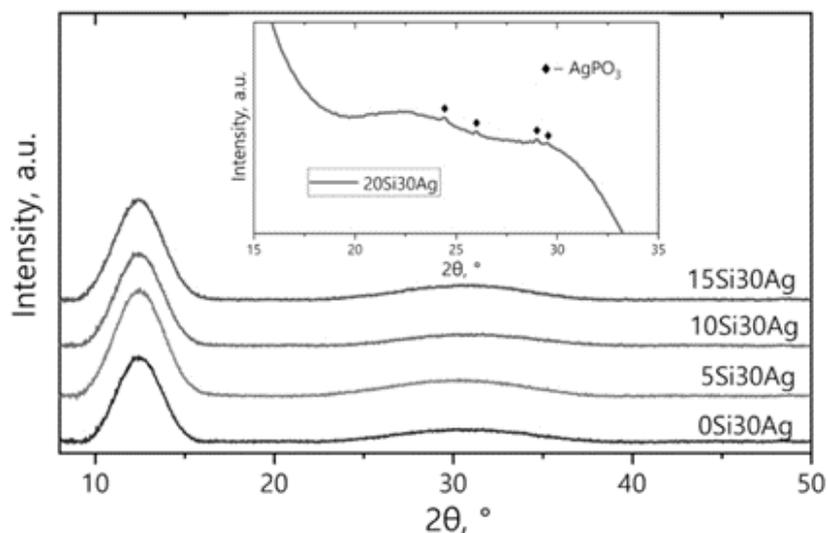


Рис. 1. Рентгенограммы образцов $x\text{SiO}_2/30\text{Ag}$, где $x=0, 5, 10, 15, 20$ мольных процентов

С помощью дифференциального термического анализа было установлено, что при увеличении содержания оксида кремния возрастает температура стеклования (Рисунок 2). У образцов 0SiO_2 и 15SiO_2 температура стеклования составила 199°C и 261°C соответственно, что позволяет использовать твердотельные электролиты при больших рабочих температурах, тем самым увеличивая удельную ионную проводимость.

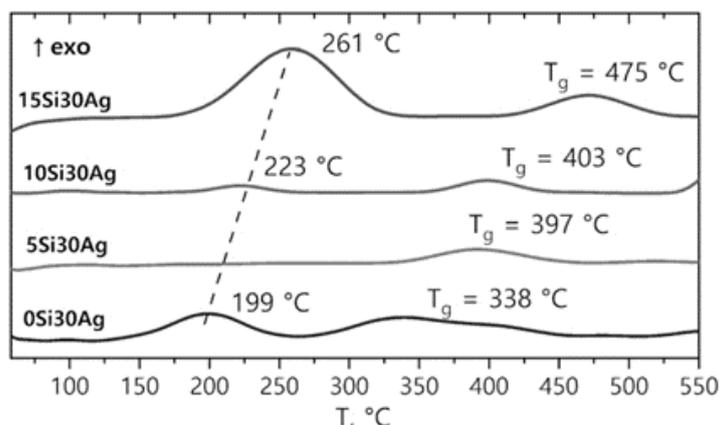


Рис. 2. Термограммы образцов $x\text{SiO}_2/30\text{Ag}$, где $x=0, 5, 10, 15, 20$ мольных процентов

Благодаря импедансной спектроскопии были определены удельные энергии активации, наличие преимущественно ионной проводимости в образцах, а также ее увеличение с повышением содержания оксида кремния. Образец $0\text{SiO}_2/30\text{Ag}$ обладает энергией активации $0,61$ эВ, а образец $15\text{SiO}_2/30\text{Ag} - 0,52$ эВ. Удельная ионная проводимость $0\text{SiO}_2/30\text{Ag}$ составила $1,06 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, а $15\text{SiO}_2/30\text{Ag} - 5,04 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

По результатам комбинационной спектроскопии рассеяния света (КРС) можно утверждать, что при добавлении SiO_2 увеличивается содержание тетраэдров SiO_4 , которые больше по размерам, чем фосфатные, а также увеличивается связанность фосфор- и кремнекислородных тетраэдров за счет увеличения количества связей $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{P}$.

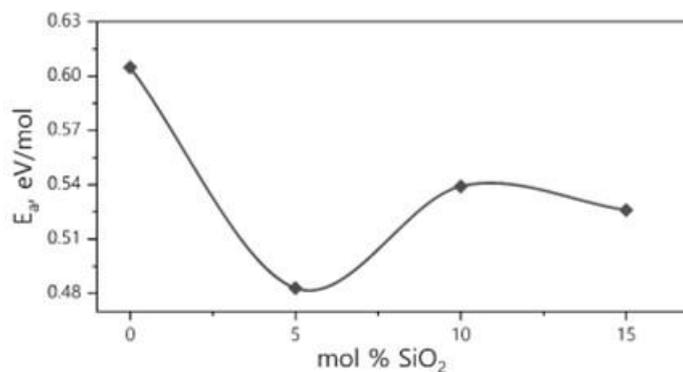


Рис. 3. Изменения энергии активации в зависимости от мольной доли оксида кремния в образцах

По итогу исследования влияния SiO₂ на свойства твердых электролитов в системе Ag₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ установлено, что увеличивается удельная ионная проводимость у образцов 0SiO₂30Ag и 15SiO₂30Ag она составила $1,06 \cdot 10^{-5} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $5,04 \cdot 10^{-5} \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно, температура стеклования 472,15K и 534,15K соответственно, образуются новые связи Si-O-Al, P-O-Al, Si-O-P и увеличивается связанность фосфор- и кремнекислородных тетраэдров.

1. Толстогузов А.Б. и др. Источники ионов на основе низкотемпературных ионных жидкостей для аэрокосмического применения, нанотехнологии и микрозондового анализа // Приборы и техника эксперимента: 2015 г., №1, стр. 5 – 20.

2. S. Chandra, V.K. Mohabey, Stability and optical absorption of the super-ionic conductor RbAg₄I₅//J Phys D Appl Phys 8 (1975) 576–580.

3. Damrawi G.El. et al. Chemical durability and structure of Al₂O₃-Ag₂O-P₂O₅ glasses//Appl Phys A Mater Sci Process 126 (2020) 1–7.

4. Daiko Y. et al. Ag⁺ ion emission from a sharp Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂ glass-fiber emitter//Solid State Ion. 322 (2018). 5–10.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект №23-79-01323).

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ SiO₂/V₂O₃ НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТОТЭ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ВаО-СаО-SiO₂-Al₂O₃-V₂O₃

Жигачев А.О.¹, Алексеева М.А.¹, Бредихин С.И.¹, Зверькова И.И.¹, Саева Н.С.²

¹Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

²Вятский государственный университет, Киров, Россия

zhigachev@issp.ac.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективный электрохимический источник энергии, превращающий химическую энергию топлива напрямую в электрическую энергию, минуя этапы превращения в тепловую и механическую энергии, как происходит в традиционных генераторах. Батареи ТОТЭ состоят из множества материалов, обеспечивающих их функционирование: твёрдого электролита, электродов, металлических токоприемников. Ещё один важный компонент ТОТЭ – герметизирующий материал, который обеспечивает надёжное разделение топливного и воздушного потоков и, соответственно, надёжность и долговременную стабильность рабочих характеристик.

В настоящей работе рассмотрены стеклогерметики системы 0.17ВаО-0.17СаО-0.05Al₂O₃-xV₂O₃-(0.61-x)SiO₂, где x = 0-0.09. И оксид бора, и диоксид кремния являются классическими стеклообразующими оксидами, однако их влияние на высокотемпературное поведение герметиков различается: SiO₂ способствует получению тугоплавких стёкол, V₂O₃, напротив, - понижает характерные температуры поведения герметика. Однако это поведение не всегда монотонно, то есть увеличение доли оксида бора не приводит гарантированно к снижению ключевых температур. В работе мы исследовали ряд составов описанной выше системы для определения высокотемпературного поведения герметиков и выбора оптимального соотношения для требуемых рабочих условий.

Исследования проводили при помощи высокотемпературной оптической микроскопии на образцах из прессованного стекла. Образцы имели квадратное сечение со стороной 3 мм. На рисунке 1 показано качественное поведение стеклогерметиков при разных температурах. Видно, что по мере уменьшения доли оксида бора происходит монотонное смещение характерных температур поведения

в сторону более высоких значений. Аналогичное смещение наблюдается и для температуры стеклования, определённой методом дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 2).

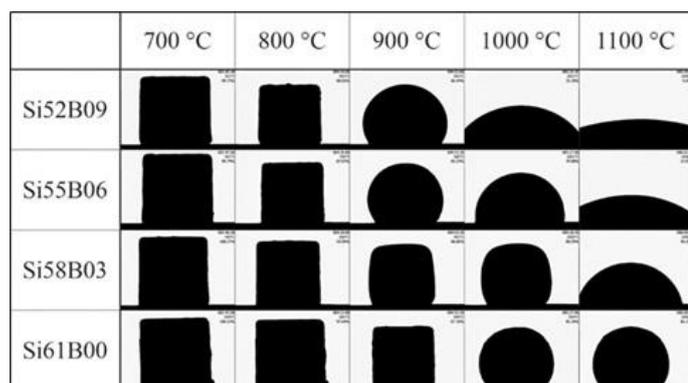


Рис. 1. Снимки образцов стеклогерметика при разной температуре

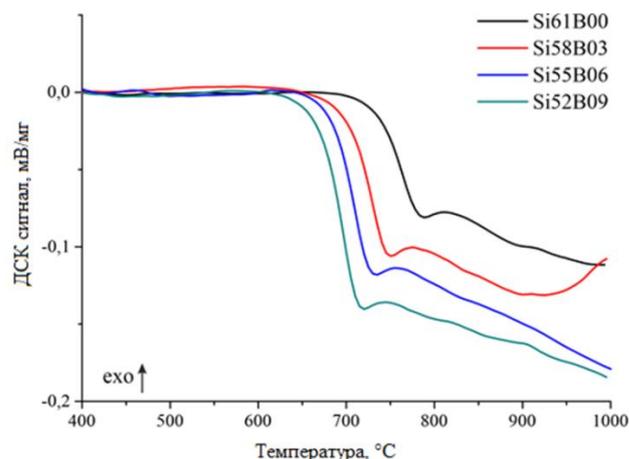


Рис. 2. ДСК кривые образцов стеклогерметика

Таким образом, в ходе исследования было показано, что в данном диапазоне соотношения компонентов химической системы увеличение доли SiO_2 приводит к монотонному повышению характерных температур поведения герметика, в том числе, температур размягчения и стеклования. Это позволяет подстраивать рабочую температуру герметика под требования батареи ТОТЭ без существенного изменения фазового состава и других служебных характеристик.

ПОГЛОЩАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОНОВ МЕДИ(+2) В СТЕКЛЕ $(\text{TeO}_2)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.22}$

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

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

m.v.krasnov@unn.ru

Стекла на основе диоксида теллура, имеющие широкую полосу пропускания, высокие значения линейного и нелинейного показателя преломления, а также потенциально низкие оптические потери в видимой, ближней и средней области спектра, представляют значительный интерес как оптические материалы [1]. Подходящие стекла должны иметь низкое содержание примесей, вызывающих оптические потери. Важной группой лимитируемых примесей являются ионы $3d$ переходных металлов, таких как ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель и медь, дающие селективные полосы поглощения в видимой и ближней ИК спектральной области.

В качестве исходных прекурсоров для синтеза стекол состава $(\text{TeO}_2)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.22}$ были использованы: ортотеллуровая кислота и паравольфрамат аммония, которые смешивались в заданном мольном соотношении. Введение поглощающей добавки в виде ионов меди(+2) производилось точным дозированием водного раствора ее нитрата заданной концентрации. Полученная расплавленным методом серия образцов полировалась с использованием алмазного порошка, а их толщина измерялась при помощи электронного микрометра.

Спектры пропускания полученных стекол регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV-3600 в диапазоне длин волн 350 до 2700 нм. Было установлено наличие интенсивной полосы поглощения с максимумом при ~ 810 нм, обусловленной электронными переходами ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$, ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ и ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ иона меди(II) [2], находящегося в октаэдрическом окружении с тетрагональным искажением из-за эффекта Яна–Теллера.

На основании оптических измерений была рассчитана спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения, приведенная на рисунке 1. В максимуме полосы поглощения его величина составила $(0.176 \pm 0.007) \times 10^3 \text{ см}^{-1}/\text{масс.}\%$. Исходя из полученного значения атомы меди следует считать сильно поглощающей примесью, содержание которой необходимо тщательно контролировать.

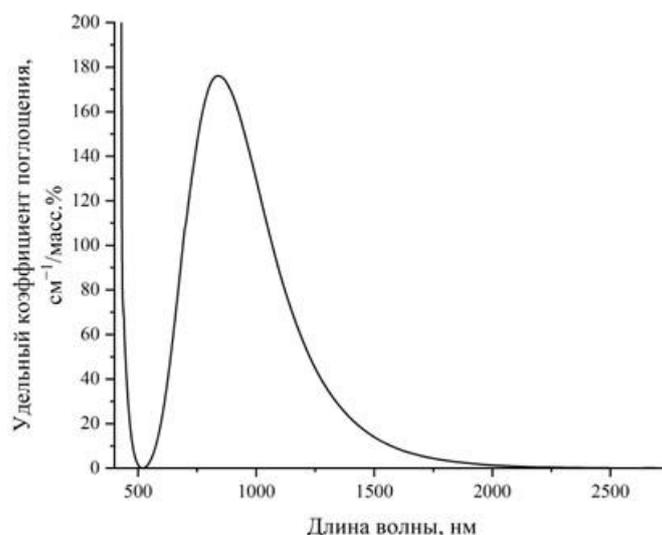


Рис. 1. Спектральная зависимость удельного коэффициента поглощения меди(+2) в стекле $(\text{TeO}_2)_{0.78}(\text{WO}_3)_{0.22}$

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

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

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИКВИРОВАВШИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Лаврова М.К.^{1,2}, Конон М.Ю.¹

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
may.lavrova@mail.ru

Эквимольное соотношение двух щелочных оксидов в составе стекол может привести к появлению полищелочного эффекта (ПЩЭ), проявляющегося в экстремальном изменении электрических свойств [1, 2]. Электропроводность также зависит от типа структуры натриевокалиевоборосиликатных (НКБС) стекол, поскольку они при определенных условиях склонны к разделению на две стеклообразующие фазы. Авторы в большинстве публикаций, посвященных суммарному содержанию оксидов натрия и калия на электрические свойства, рассматривали стекла, содержащие более 9 мол. % этих оксидов. Поэтому представляет интерес изучение ликвированных стекол НКБС системы с меньшим содержанием щелочных оксидов. В данной работе исследуется влияние суммарного содержания Na_2O и K_2O и типа ликвационной структуры стекол на электропроводность НКБС стекол.

Стекла серий $x\text{Na}_2\text{O}-(6-x)\text{K}_2\text{O}-34\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ с постоянным суммарным содержанием щелочных оксидов, равным 6 мол. % (серия 6/60), и $x\text{Na}_2\text{O}-x\text{K}_2\text{O}-(40-2x)\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ с эквимольным содержанием щелочных оксидов 2, 3 и 5 мол. % соответственно (серия Э60) были синтезированы варкой из шихты с последующим отжигом. Далее, была проведена тепловая обработка стекла при температуре 550°C в течение 24 ч для инициации процесса фазового разделения. В работах [3, 4] были проведены исследования структуры синтезированных стекол на основе данных дилатометрии и ПЭМ и установлено, что все образцы являются двухфазными. Определение удельного объемного сопротивления (ρ) при нагревании проведено по стандартной методике [2]. По экспериментальным данным рассчитан логарифм электрической проводимости ($\lg\sigma$). Энергия активации электропроводности (E_a) и логарифм электросопротивления при 300°C ($\lg\rho_{300^\circ\text{C}}$) рассчитаны по уравнению Аррениуса. Полученные результаты сравнивали с известными данными по сериям стекол $8(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot 32\text{B}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$ (серия 8/60) [5], $17(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot 13\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ (серия 17/70) [1], $25(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot 13\text{B}_2\text{O}_3\cdot 62\text{SiO}_2$ (серия 25/62) [1].

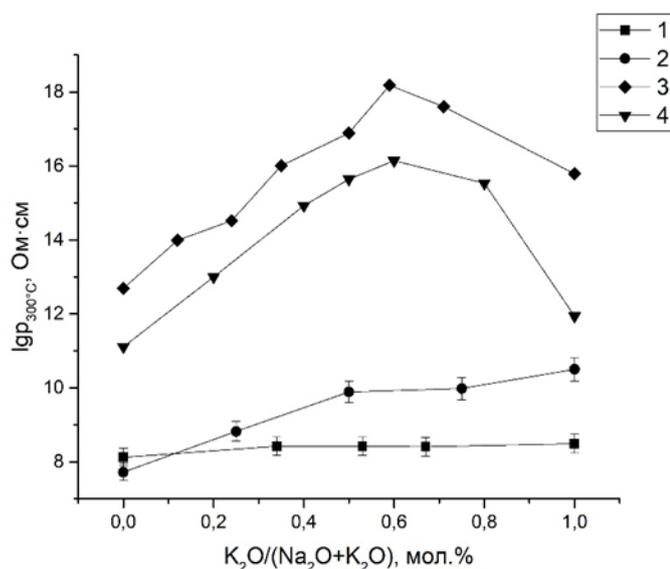


Рис. 1. Зависимость логарифма электросопротивления от молярного отношения щелочных оксидов для стекол серии 6/60 (1), 8/60 (2), 17/70 (3) и 25/62 (4)

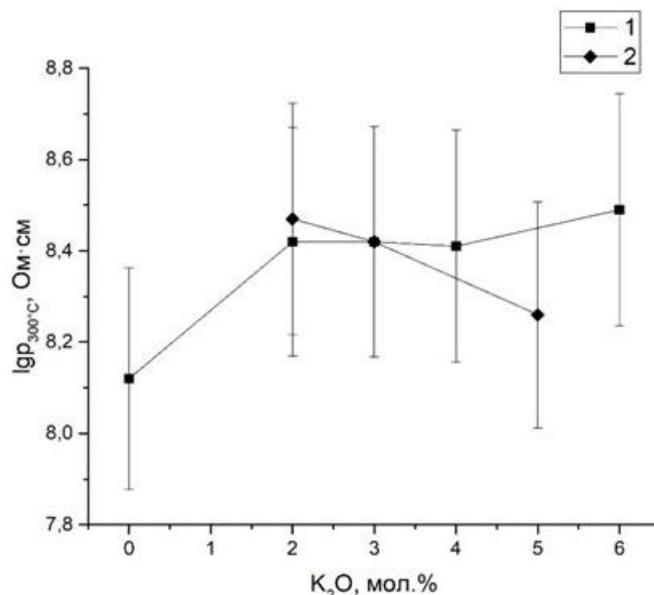


Рис. 2. Зависимость логарифма электросопротивления при 300°C от молярного содержания оксида калия для серии стекол 6/60 (1) и Э60 (2)

Зависимости электрических свойств (E_a и $lgR_{300^\circ C}$) однофазных стекол серий 17/70 и 25/62 от соотношения $K_2O/(K_2O+Na_2O)$ имеют характерные для ПЩЭ максимумы. Для двухфазных стекол серий 6/60, 8/60 и Э60 электрические свойства меняются несистематически, что рассмотрено на примере $lgR_{300^\circ C}$ (рис. 1). По-видимому, фазовое разделение в НКБС стеклах является дополнительным фактором, влияющим на их электрические свойства, в связи с чем оценить наличие ПЩЭ в стеклах серий 6/60 и 8/60 только по данным исследования электрических свойств затруднительно. Значения логарифма сопротивления при повышении содержания оксида калия и суммарного содержания щелочных оксидов (рис. 2) для стекол серии Э60 меняются незначительно в рамках погрешности, однако наблюдается тенденция к понижению значений $lgR_{300^\circ C}$, связанная с увеличением доли проводящих ионов.

1. Мюллер Р.Л., Пронкин А.А. Полищелочной эффект у боросиликатных стекол // Химия твердого тела. Издательство Ленинградского университета, 1965. С. 134-145.

2. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Труды ЛТИ им. Ленсовета, 1962. 162 с.

3. Столяр С.В. и др. Критерий оценки двухфазности стекол системы $Na_2O-K_2O-B_2O_3-SiO_2$ по данным дилатометрии // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 3. С. 391-395.

4. Конон М.Ю. Дисс....канд.хим.наук. СПб: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 2016. 139 с.

5. Пшенко О.А. Дисс....канд.хим.наук. СПб: Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 2017. 212 с.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН на 2024 год (номер государственной регистрации №1023032900385-8-1.4.3, Тематика 3).

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СТЕКЛОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Машанов А.А., Дармаев М.В., Лупсанов С.Б.

Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, Улан-Удэ, Россия

lupsergey@yandex.ru

Процесс перехода аморфного вещества из жидкого состояния в стеклообразное представляет собой одну из сложных задач современной науки. Этот процесс напрямую связан с увеличением вязкости материала при снижении температуры, причем энергия активации стеклования часто совпадает с энергией активации вязкого течения в переходной зоне между жидкостью и стеклом. Для описания температурной зависимости вязкости широко используются эмпирические модели, такие как уравнение Я. И. Френкеля, которое применимо для многих аморфных веществ.

В данной работе предлагается новый подход к определению энергии активации стеклования в зависимости от температуры с использованием разложения функции $U(T)U(T)$ в ряд Тейлора.

Рассмотрены системы $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-PbO-SiO}_2\text{-PbO}$ и оптическое стекло. Результаты показывают, что зависимость $U(T)U(T)$, выраженная полиномом второй степени, хорошо соответствует экспериментальным данным. Основное внимание уделено сравнению коэффициентов, полученных из разложения $U(T)U(T)$, с характеристиками кривых UU от $(T-T_g)(T-T_g)$, рассчитанными на основе экспериментальной температурной вязкости. Показано, что использование полинома второй степени позволяет адекватно описать зависимость $U(T)U(T)$.

Представленные результаты демонстрируют эффективность метода разложения зависимости $U(T)U(T)$ в ряд Тейлора вокруг точки стеклования. Температурная зависимость энергии активации для выбранных систем стекла хорошо аппроксимируется квадратичными полиномами. Данный метод может быть распространен на другие стеклообразующие материалы, предоставляя дополнительные возможности для анализа их свойств.

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Москва; Ленинград: Изд-во АН СССР, 1945. 425 с. Текст: непосредственный.

2. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 536 с. Текст: непосредственный.

3. Williams M. L., Landel R. F., Ferry. J. D. J. Amer. Chem. Soc. 1955; 77, 14: 3701.

4. Сандитов Д.С., Бартенов Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с. Текст: непосредственный.

5. Сандитов Д.С., Разумовская И.В. Новый подход к обоснованию уравнения Вильямса–Ландела–Ферри // Высокомолек. соед. Сер. А. 2018. Т. 60, № 2. С. 110–115. Текст: непосредственный.

Исследование выполнено при поддержке ФГБОУ ВО «Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова», грант № 24-03-01.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЗИЙСОДЕРЖАЩИХ КВАРЦОИДНЫХ СТЕКОЛ

Лушанкин Я.П.¹, Цыганова Т.А.¹, Мякин С.В.², Куриленко Л.Н.¹, Анфимова И.Н.¹, Дроздова И.А.¹

¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
lushankin2201@gmail.com

Цезийсодержащие кварцойдные стекла (КС) являются перспективным материалом для применения в электронно-лучевых технологиях с применением источников гамма-излучения [1]. Они могут также использоваться в установках медицинского значения (автономные облучатели крови), в качестве оптических волноводов, в сельском хозяйстве, а также могут применяться как модельные стекла в качестве контейнеров для захоронения жидких радиоактивных отходов.

В работе представлены результаты исследования микротвердости и трещиностойкости высококремнеземных кварцойдных стекол (КС), содержащих цезий. Исследование таких характеристик стекла связано с оценкой его механических свойств, знания о которых необходимы для использования материала в реальных условиях. Традиционно микротвердость и трещиностойкость стекол измеряют методом Виккерса [2].

В представляемой работе цезийсодержащие КС получали путём пропитки пористых стекол (ПС) (состав по анализу, мас. %: $0.17\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.96\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93.75\text{SiO}_2 \cdot 0.07\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.05\text{F}$) [3] водными растворами нитрата цезия с последующим спеканием до 900°C с корректировкой методики, разработанной авторами [4]. Микротвердость и трещиностойкость КС были исследованы в зависимости от пропитки ПС. Эти параметры измеряли с использованием твердомера Microhardness Tester HV-1000 (нагрузка 2,942, 4,903 Н, время 15 с).

Трещиностойкость была определена по следующей формуле [5]:

$$K_1C = 0,018 \sqrt{\frac{E_m}{HV}} * \frac{P}{c^{3/2}},$$

где HV - твёрдость по Виккерсу, ГПа; P – нагрузка, Н (гс); E_m — модуль Юнга, ГПа; c – длина трещины, мм. Чаще всего значение P принимают в пределах от 50 – 1000 Н (5 – 100 кгс). Используемый в формуле модуль Юнга рассчитывался по измерениям скорости прохождения звука через образец на установке «Звук -130».

Исследование морфологии КС проводили помощью метода СЭМ (рис. 1). По данным СЭМ пористость у КС НФФ-Cs (с пропиткой CsNO₃) и у КС НФФ (без пропитки) не наблюдается.

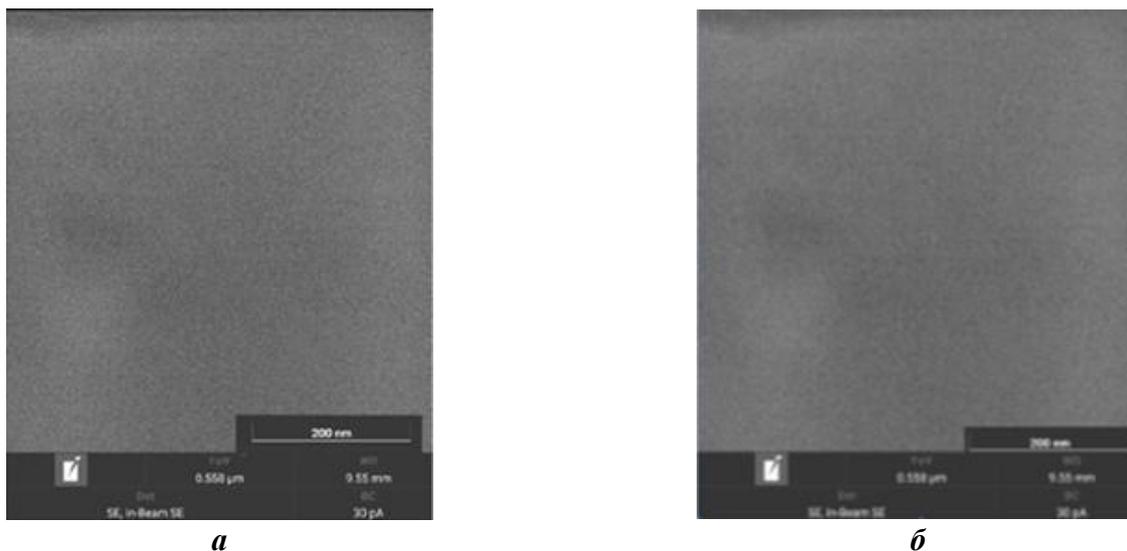


Рис. 1. СЭМ изображение КС НФФ-Cs а) КС НФФ без пропитки; б) КС НФФ (Cs₂O 1,73 мас.%)

На рисунке 2 представлены фотографии ромбовидных отпечатков. На изображениях видно, что наибольший отпечаток оставил образец КС, содержащий цезий.

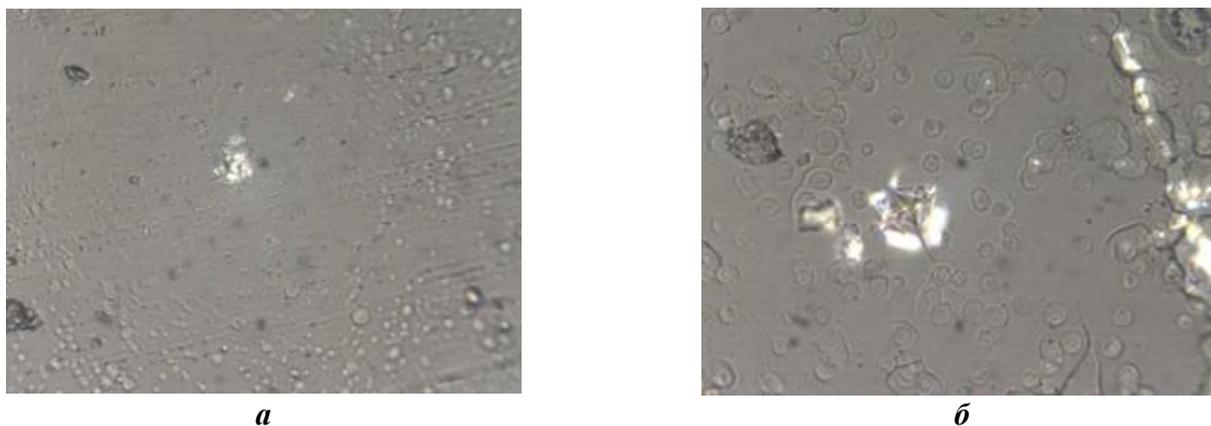


Рис. 2. Изображение отпечатков КС после нагрузки а) КС НФФ; б) КС НФФ-Cs (Cs₂O 1,14 мас.%)

Результаты исследований показали, что с введением Cs в состав КС наблюдается незначительное уменьшение способности материала противостоять образованию трещин. С ростом содержания цезия в стекле в пределах изученных величин (Cs₂O, мас. %: 0,76-2,11), величина K₁C растет в пределах 0,07 - 0,118. У образцов КС, содержащих цезий, трещины выглядят более отчетливо, чем у образцов, не содержащих цезий. При этом отмечено отсутствие явной зависимости величины трещиностойкости от содержания Cs₂O в КС.

1. Sun Y. et al. Applications of Ionizing Radiation, 2nd ed., Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warszawa, 2017.
2. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: Издательство стандартов, 1977.
3. Антропова Т.В. и др. Особенности процесса получения и структура пористых мембран на основе двухфазных фтор- и фосфорсодержащих натриевоборосиликатных стекол // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 25–41.
4. Антропова Т.В. и др. Патент 2605711 РФ, 2016.
5. Крень А.П. Определение критического коэффициента интенсивности напряжений стекла в условиях упругого контакта методом динамического индентирования // Проблемы прочности. 2009. №6. С. 51-61.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (Государственная регистрация № 1021050501068-5-1.4.3 (Тематика 3) и 1023032900385-8-1.4.3) (проект FFEM-2022-0004).

ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕКУРСОРОВ И СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{WO}_3$ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ОПТИЧЕСКИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Носов З.К., Замятин О.А., Краснов М.В., Федотова И.Г.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

zaharnosov97@gmail.com

Теллуритные стекла являются привлекательными материалами для использования их в качестве оптических элементов, а добавление ионов переходных металлов дает возможность рассматривать данный класс неорганических стекол как основу для изготовления оптических фильтров. Кроме того, достаточная механическая прочность и термические свойства стекол на основе оксида теллура позволяют использовать данный материал в качестве волоконных световодов. Однако содержание примеси является основной характеристикой, влияющей на практическое применение теллуритных стекол.

Основной целью данной работы была разработка нового метода получения особо чистых теллуритных стекол, основанного на осаждении макрокомпонентов из газовой фазы в вакуумированном реакторе и исследование термических и оптических свойств полученных материалов.

Синтез проводили в кварцевом многосекционном реакторе, используя в качестве транспортирующего реагент высоколетучий препарат. В приемнике происходило осаждение макрокомпонентов, которые в дальнейшем расплавились, а из расплава формовалось стекло.

Термические свойства стекол исследованы при помощи системы синхронного термического анализа NETZSCH DSC 404 F3 Pegasus со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в потоке аргона при 20 мл/мин. Для полученных образцов зарегистрированы температуры стеклования и кристаллизации и установлена их зависимость от состава стекла.

Оптические свойства синтезированных стекол изучены в интервале длин волн от 0.4 до 6 мкм. Спектры пропускания в видимой и ближней ИК области записаны на спектрофотометре UV-3600-Shimadzu, а в ближней и средней ИК на ИК-Фурье спектрометре. Показано, что применение данного метода очистки прекурсоров способствует значительному повышению оптической прозрачности и снижению поглощения примесями переходных элементов и гидроксогрупп.

Результаты исследований получены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10099).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВОФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ

Седегова Т.Ю., Клинков В.А., Арчелков В.Б.

Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

tatianasedegova@yandex.ru

Под воздействием ионизирующих излучений происходят структурные изменения материалов, что необходимо учитывать при разработке устройств, функционирующих в отмеченных условиях. Особую значимость это имеет для оптических материалов, у которых снижается как величина, так и область спектрального пропускания в видимом и ближнем ИК-диапазоне. В зависимости от энергии и типа излучения требуются материалы с различным уровнем радиационной стойкости, при этом отмеченные материалы должны удовлетворять принципу целесообразности. В связи с расширением областей техники, в которых применяется ионизирующее излучение, создание радиационно-стойких оптических материалов является актуальной задачей материаловедения.

В качестве протекторной добавки, препятствующей появлению полос поглощения в стекле, широко известен атом церия. За радиационную окраску стёкол в видимой области спектра отвечают преимущественно дырочные центры окраски, генерируемые в материале потоком заряженных высокоэнергетических частиц. Ионы церия являясь ловушечными центрами перехватывают возникшие в стекле дырки и, переходя в другую валентность, снижают эффективность образования центров окраски [1].

Матрицей, уже зарекомендовавшей себя в лазерной технике и оптике, благодаря своей способности к растворению в ней ионов редкоземельных металлов и технологичности получения, является фосфатная матрица. Введение в состав стекла таких атомов как лантан, свинец, алюминий и

другие, позволяет модифицировать как оптические свойства, так и устойчивость к воздействию облучения [2, 3].

Объектом данного исследования были стёкла на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$, содержащей дополнительно протекторные атомы. В работе проведено исследование воздействия облучения электронами стекол на их спектральные свойства. Результатом стало выявление зависимости положения границы пропускания от дозы облучения и состава стекла.

1. Xinjie F. U., Lixin S., Jiacheng L. I. Radiation induced color centers in cerium doped and cerium-free multicomponent silicate glasses //Journal of Rare Earths. – 2014. – Т. 32. – №. 11. – С. 1037-1042.

2. Heng X. et al. Reduced radiation damage in a multicomponent phosphate glass by Nb 5+ or Sb 3+ doping //Optical Materials Express. – 2015. – Т. 5. – №. 10. – С. 2272-2280.

3. Barik S. K. et al. Synthesis and characterization of rare-earth doped aluminium phosphate glasses //Progress in Nuclear Energy. – 2022. – Т. 152. – С. 104372.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$

Федотова И.Г., Замятин О.А., Носов З.К.

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

irina.goreva89@mail.ru

Одним из перспективных материалов для волоконной и нелинейной оптики, оптоэлектроники и лазерной техники являются теллуридные стекла [1, 2]. Свойства стекла в первую очередь определяется его составом, то есть набором макрокомпонентов, входящих в его состав. Для получения новых стеклообразных материалов и создания устройств на их основе является актуальным поиск и исследование многокомпонентных стеклообразующих систем на основе диоксида теллура. Целью настоящей работы являлось исследование возможности стеклообразования в четверной системе $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ и исследование свойств стекол данной системы.

Возможность стеклообразования в системе $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ исследовалась в сечении 15 мол. % WO_3 . Навески диоксида теллура, оксида цинка, триоксида молибдена и триоксида вольфрама смешивали, помещали в фарфоровый тигель и подвергали плавлению в муфельной печи на воздухе при температуре 800 – 1000 °С в зависимости от состава. После полного перехода всех компонентов шихты в расплав резко охлаждали его между двумя стальными пластинами комнатной температуры. Природу полученных образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа. Найдено, что наиболее устойчивые стекла в системе $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$ в сечении 15 мол. % WO_3 образуются в области составов, в которой содержание диоксида теллура преобладает над содержанием оксида цинка. Содержание триоксида молибдена при этом в системе не должно превышать 30 мол. %. Область стеклования тройной системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MoO}_3$ [3] заметно сужается при введении четвертого компонента WO_3 , вызывая кристаллизацию стекла.

Одним из важнейших свойств стекол является оптическая прозрачность. Для исследования области прозрачности были получены стекла системы $\text{TeO}_2 - \text{ZnO} - \text{MoO}_3 - \text{WO}_3$, представлявшие собой прямоугольные пластины толщиной от 2 до 3 мм с двумя плоскопараллельными гранями. Оптическое пропускание стекол в видимой и инфракрасной областях спектра исследовали с помощью спектрофотометров Shimadzu UV – 3600 и Shimadzu IRPrestige – 21.

В длинноволновой области прозрачности присутствуют два широких интенсивных пиках в интервалах $2100 - 2450 \text{ см}^{-1}$ и $3000 - 3600 \text{ см}^{-1}$, обусловленные наличием ОН-групп в стекле. Коротковолновый край пропускания стекол исследуемой системы лежит в видимой и ближней инфракрасной областях спектра в зависимости от состава стекла. Положение коротковолнового края пропускания смещается в сторону больших длин волн при увеличении содержания триоксида молибдена в стекле.

По коротковолновому краю собственного поглощения для исследуемых стекол определены значения оптической ширины запрещенной зоны, которые составили от 0.7 до 2.7 эВ. Для стекол исследуемых составов наблюдалось уменьшение значения оптической ширины запрещенной зоны с увеличением содержания триоксида молибдена в стекле.

Для исследуемых стекол пикнометрическим методом определены значения плотности, которые лежат в интервале от 4.97 до 5.59 г/см³. Для стекол исследуемых составов рассчитаны значения молярного объема, которые находятся в интервале от 25.5 до 32.5 г/см³.

1. Wang, J.S. et al. Tellurite glass: a new candidate for fiber devices // Optical Materials.1994.V. 3, P. 187-203.

2. El-Mallawany, R. et al. UV-IR spectra of new tellurite glasses // The European Physical Journal Applied Physics. 2002. V. 19, P. 165-172.
3. Liu, J.L. et al. Nd³⁺-doped TeO₂-MoO₃-ZnO tellurite glass for a diode-pump 1.06μm laser // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. V.506, P. 32-38.
4. O'Donnell, M.D. et al. Surface properties of tellurite and fluorotellurite glasses // Journal of Materials Research. 2007. V. 22, No. 6, P. 1673 - 1684.

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

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРЕКУРСОРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОВ CsPbBr₃ В СТЕКЛЕ

Харисова Р.Д., Миронов Л.Ю., Бабкина А.Н., Кузьменко Н.К., Зырянова К.С.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

rdkharisova@itmo.ru

Полупроводниковые нанокристаллы свинцово-галогенидных перовскитов являются перспективными люминесцентными нанообъектами благодаря большим квантовым выходам и возможности получать излучение во всем видимом диапазоне. Однако, несмотря на большое количество исследований, кинетика кристаллизации нанокристаллов перовскитов остается неясной, т.к. из-за ионной связи этих кристаллов в процессе синтеза кристаллизация происходит практически мгновенно и для получения перовскитов различных размеров и форм обычно используются различные реакции [1, 2].

В этой работе нанокристаллы перовскитов были выделены в объеме борогерманатного стекла, матрица которого позволяет «замораживать» различные перовскитные фазы. Далее исследовались структурные и оптические свойства синтезированных образцов с различными концентрациями прекурсоров перовскитов в составе: от 0,2 до 5 мол.% PbO и от 0,7 до 4,7 мол.% Br. Оказалось, что при маленьких концентрациях свинца и брома нанокристаллы перовскитов не выделяются, однако на спектрах люминесценции присутствует широкая полоса бело-голубой люминесценции с максимумом около 420 нм (полоса А на рисунке 1). Время жизни такой люминесценции порядка 200 нс, что сильно превышает средние значения времени жизни нанокристаллов свинцово-галогенидных перовскитов, а спектр возбуждения этой люминесценции отличается от такого полупроводниковых кристаллов и имеет пик с максимумом на 320 – 340 нм для разных образцов. Отличие люминесцентных свойств этих объектов от нанокристаллов перовскитов и уменьшенные концентрации свинца и брома позволяют предположить, что они могут быть некоторыми кластерами или зародышами перовскитов, состоящими из прекурсоров перовскитов. При дальнейшем увеличении концентрации свинца и брома в составе стеклокерамик в спектрах люминесценции образцов появляется более узкая полоса люминесценции с максимумом около 470 нм (полоса Б на рис. 1). Ее спектр возбуждения уже походит на спектр возбуждения полупроводниковых нанокристаллов, однако ее время жизни порядка 600 нс, что также плохо соотносится со временем жизни нанокристаллов перовскитов, представленных в литературе. По-видимому, эта полоса люминесценции также относится неким центрам, схожим по составу с нанокристаллами перовскитов. При дальнейшем увеличении концентрации свинца и брома в составе выделяются нанокристаллы перовскитов (полоса люминесценции В на рис. 1) сначала в кубической фазе, а затем, с увеличением концентрации, в орторомбической, что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

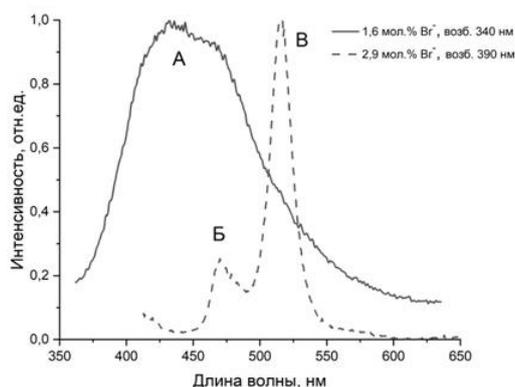


Рис. 1. Спектры люминесценции образцов с разными оптическими центрами. Концентрация брома в составе и параметры возбуждения указаны в подписях к кривым

Таким образом, при концентрациях PbO и Vг больше 0,6 и 2,1 мол.% соответственно в исследованной матрице борогерманатного стекла выделяются нанокристаллы перовскитов CsPbBr₃, при меньших концентрациях прекурсоров перовскитов в матрице наблюдаются некоторые «предперовскитные» оптические центры, требующие дальнейшего исследования.

1. Pradhan N. Growth of lead halide perovskite nanocrystals: still in mystery // ACS Physical Chemistry Au. 2022. Т. 2. №. 4. С. 268-276.

2. Qiao T., Son D. H. Synthesis and properties of strongly quantum-confined cesium lead halide perovskite nanocrystals // Accounts of Chemical Research. 2021. Т. 54. №. 6. С. 1399-1408.

МИГРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Бочагина Е.В.¹, Полякова В.В.¹, Соколов И.А.^{1,2}, Ярошенко И.С.¹

¹ Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

irina.s.yaroshenko@gmail.com

Исследования в области получения новых твердых электролитов (ТЭЛ) с высокой ионной проводимостью, в том числе и стеклообразных, интенсивно проводятся по всему миру. Известно, что тип и количество ТЭЛ определяется и ограничивается миграцией в них исключительно одновалентных катионов и простых анионов. В этой связи увеличение подвижности таких ионов путем изменения структуры ТЭЛ представляется весьма актуальной задачей.

В данной работе исследовано влияние сульфат-ионов на электрические параметры щелочных фосфатных стекол (на основе соответствующих метафосфатов), обладающих относительно высокой проводимостью по сравнению с другими оксидными стеклами [1].

Полимерная цепочечная структура стеклообразных фосфатов щелочных металлов исследована давно и подробно. В частности, при введении Li₂O в длинные полифосфатные цепи чисто фосфатных стекол происходит их разрыв и образование структурных фрагментов – структурных единиц (с.е.) вида Li⁺[OPO_{3/2}], которые при высоких концентрациях Li₂O взаимодействуют по диполь-дипольному принципу с образованием квадруполей вида Li⁺O⁻ - PO_{3/2}

O_{3/2}P - O⁻ Li⁺ (1). Эти структурные ассоциаты являются ионогенными с.е., а также в их среде ионы Li⁺ мигрируют с минимальными энергетическими затратами.

На основе анализа ИК спектров можно сделать вывод, что введение в фосфатную матрицу Li₂SO₄ также приводит к деполимеризации фосфатных цепей и появлению более коротких сульфато-фосфатных цепочек Li⁺O⁻ - SO₂O_{1/2} - O - PO_{3/2} (2), между которыми также возможно диполь-дипольное взаимодействие аналогично типу (1). Такого рода взаимодействия приводят к уплотнению структуры стекла, что приводит к возрастанию плотности, повышению значений упругих модулей, понижению T_g и уменьшению объема флуктуационных микропустот (V_h) с ~ 6,4 у чистого метафосфата лития до 4,2 см³/моль у состава 0.27Li₂SO₄-0.73LiPO₃.

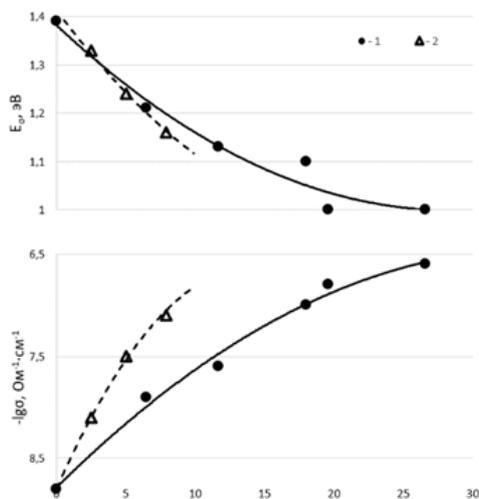


Рис.1. Концентрационная зависимость электропроводности (при 293К) и энергии активации электропроводности для стекол Li₂SO₄-LiPO₃ (1) и Li₂O-LiPO₃ (2), по нашим и справочным данным [1]

На рис.1 представлена зависимость электрических параметров стекол систем $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiPO}_3$ и $\text{Li}_2\text{O-LiPO}_3$. Видно, что влияние введения в LiPO_3 Li_2O и Li_2SO_4 практически не различается, но расчеты объемных концентраций ионов Li^+ – основных носителей тока в этих стеклах [2], которые меняются в пределах от 2,76 до 3,22 моль/см³ в системе $\text{Li}_2\text{O-LiPO}_3$ и в пределах от 2,77 до 2,64 моль/см³ в системе $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiPO}_3$, свидетельствуют о том, что электрические параметры сульфатных стекол несколько выше.

При переходе к аналогичным натрийсодержащим системам, следует отметить, что их структура близка к системам литиевым. Согласно анализу изменений в ИК при увеличении содержания оксида натрия в метафосфатных цепочках, при формировании сульфатно-фосфатной сетки, состоящих из с.е. типа (1) $\text{Na}^+\text{O}^- - \text{PO}_{2/2} - \text{O} - \text{O}_{2/2}\text{P-O}^-\text{Na}^+$, к которым с боков, также через мостиковый кислород, прикрепляются фрагменты типа (2) $\text{Na}^+\text{O}^- - \text{SO}_2\text{O}_{1/2} - \text{O} - \text{PO}_{3/2}$. Образование других фрагментов, например, (3) $\text{Na}^+[\text{O}^-\text{PO}_{2/2}] - \text{O} - [\text{SO}_2] - \text{O} - [\text{O}_{2/2}\text{PO}^-]\text{Na}^+$, в которых сульфат-ион встраивается в фосфатные цепи, представляется маловероятным.

Электрические параметры натрийсодержащих фосфатных и сульфатно-фосфатных стекол представлены на рис.2.

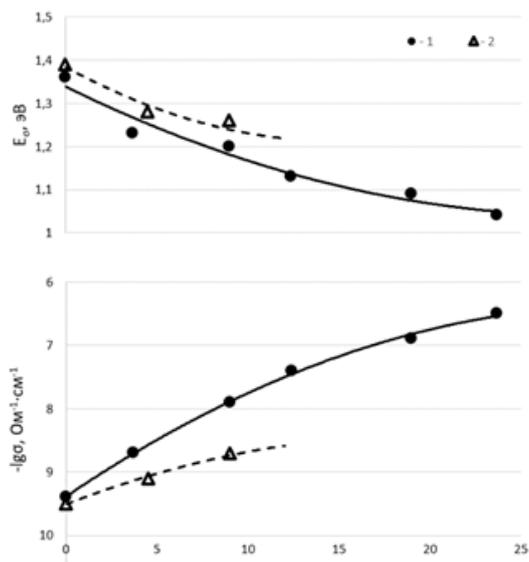


Рис.2. Электропроводность (при 293К) и энергия активации электропроводности стекол систем $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_3$ (1) и $\text{Na}_2\text{O-NaPO}_3$ (2) (по нашим и справочным данным [1])

Видно, что в этих системах роль сульфатной составляющей структуры несколько выше, чем в литиевой системе. По всей видимости ионы Na^+ в структуре стеклообразного NaPO_3 образуют фрагменты, аналогичные литийсодержащим вида (1) и обрывают длинные полифосфатные цепи. Сульфатные группы $[\text{SO}_4]^{2-}$ также обрывают полифосфатные цепи, и с ионами Na^+ образуют полярные с.е. типа (2). Между собой фрагменты (1) и (2) связаны через мостиковый атом кислорода, что подтверждается анализом ИК спектров. При этом, в натриевой системе энергия диссоциации сульфатных с.е. (2) должна быть ниже, чем у фосфатных фрагментов (1) из-за более прочной связи сера-кислород по сравнению со связью фосфор-кислород, т.к. на тетраэдре $[\text{PO}_{4/2}]$ сосредоточен больший отрицательный заряд, чем на группе $[\text{SO}_4]^{2-}$.

В итоге увеличение концентрации смешанных сульфатно-фосфатных с.е. (при незначительном изменении объемной концентрации ионов Na^+ в пределах 2,44 – 3,01 моль/см³) приводит к росту электрической проводимости и соответствующему уменьшению энергии активации электропроводности.

Таким образом, введение сульфатов щелочных металлов в щелочные фосфатные стекла приводит к улучшению их электрических параметров.

1. Sci Glass: Database and Information System. Version 9.0. Premium Edition. Newton: ITC. 2018. <http://www.sciglass.info>.
 2. Валова Н.А., Пронкин А.А., Соколов И.А., Тарлаков Ю.П. Электрические свойства и строение стекол системы $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiPO}_3$ // Физ. и хим. стекла. 2003. Т.29. №6. С.760-768.

**Физикохимия
минералов и их
синтетических
аналогов**

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО КРИСТАЛЛОХИМИИ ПРИРОДНЫХ МОЛИБДАТОВ УРАНА

Агапова А.В., Назарчук Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st085166@student.spbu.ru

В рамках настоящего исследования проведено кристаллохимическое исследование двух водных молибдатов урана – моурита, $(\text{UO}_2)\text{Mo}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, и иригинита, $[(\text{UO}_2)\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$.

Моурит, минерал названный по химическому составу, открыт в 1962 году Е.В. Копченовой с коллегами [1] в зоне гипергенного изменения урано-молибденового рудопроявления. Состав, параметры элементарной ячейки, пространственная группа минерала многократно уточнялись. Выдвигались модели структуры в моноклинной (*Pa* или *P2/a* [2]) и триклинной (*P-1* [1,4]) сингониях. Важнейший вопрос валентности урана и молибдена так и не был однозначно решен.

Термическое поведение моурита изучено Копченовой и соавторами [1]. На кривой дегидратации отмечается постепенная потеря массы: 3.5 мас.% при 200 °С и 4 мас.% от 200 до 250 °С. Кривая ДТА показывает незначительные эндотермические эффекты при 220 и 310 °С. При нагревании до 750 °С минерал разлагается с образованием U_3O_8 .

Особенности кристаллической структуры моурита изучены нами на синтетических образцах. Кристаллическая структура решена прямыми методами и уточнена в группе *P2/c*, $a = 9.9063(6)$, $b = 7.1756(4)$, $c = 12.2105(7)$ Å, $\beta = 102.496(6)^\circ$, $V = 847.41(9)$ Å³. В основе структуры минерала лежат слои, образованные объединением полиэдров урана и молибдена по ребрам. В целом структура подтверждает модель, предложенную в работе В.Н. Сережкина [2]. Детальные особенности кристаллической структуры будут представлены в ходе доклада.

По данным химического анализа формула минерала может быть записана как $(\text{U}^{\text{VI}}_{1.03}\text{O}_2)[(\text{Mo}^{\text{VI}}_{4.63}\text{Mo}^{\text{V}}_{0.37})_{\Sigma 5.00}\text{O}_{13.81}(\text{OH})_{0.19}](\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Идеализированная формула - $(\text{UO}_2)\text{Mo}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Валентности урана и молибдена подтверждены спектроскопическими методами.

Особенности высокотемпературной кристаллохимии моурита изучены методом порошковой терморентгенографии. В диапазоне 25-160 °С на дифракционной картине моурита не отмечается резких изменений. Структура минерала расширяется в основном в направлении, перпендикулярном уранил-молибдатным слоям. В диапазоне 160-170 °С, в следствии процесса дегидратации, характер расширения резко меняется. В диапазоне 250-400 °С на кривых ДТА наблюдается существенная потеря массы. Дальнейший нагрев приводит к кристаллизации UO_2MoO_4 , MoO_3 , $\text{UMo}_{10}\text{O}_{32}$ и в конце концов U_3O_8 .

Минерал иригинит, впервые обнаружен на месторождении Александровские шахты в Северном Забайкалье. Структура минерала была решена С.В. Кривовичевым в группе *Pbcm* и имеет параметры: $a = 6.705(1)$, $b = 12.731(2)$, $c = 11.524(2)$ Å, $V = 983.6(3)$ Å³. [3]. Структура построена на основании электронейтральных слоев $[(\text{UO}_2)\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})]^0$ между которыми располагаются молекулы воды. Нам удалось локализовать позиции атомов водорода и описать систему водородных связей в структуре минерала.

1. Копченова Е.В. и др. Моурит – новый гипергенный ураномолибденовый минерал//ЗВМО. Ч.91. 1962. вып.1. с. 67-71.
2. Сережкин В.Н. и др. Кристаллическая структура $\alpha\text{-(UO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$ //Кристаллография. Т.25.1980. с.861-865.
3. S.V. Krivovichev & P.C. Burns. Crystal chemistry of uranyl molybdates. III. New structural themes in $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$, $\text{Na}_6[(\text{UO}_2)(\text{MoO}_4)_4]$ and $\text{K}_6[(\text{UO}_2)_2\text{O}(\text{MoO}_4)_4]$ // Can. Mineral. V. 39. 2001. p. 207-214.
4. Smith M. L., Marinenko J., Weeks A. D. Comparison of mourite from Karnes County, Texas, with mourite from the USSR // Amer. Mineral. V. 56. № 1. 1971. p. 163-173.

Исследования были выполнены на оборудовании ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Центр микроскопии и микроанализа» научного парка СПбГУ.

ЭВОЛЮЦИЯ СИНГЕНИТА, ГЁРГЕЙТА И ПОЛИГАЛИТА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Байкина А.С.^{1,2}, Борисов А.С.³, Задоя А.И.⁴, Фирсова В.А.², Сийдра О.И.^{1,2}

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

³Кильский университет им. Кристиана Альбрехта, Киль, Германия

⁴Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,

Санкт-Петербург, Россия

baikina.anna@icloud.com

Изучено поведение трёх минералов сульфатов кальция и калия в широком диапазоне температур и давлений методами порошковой и монокристаллической терморентгенографии, комплексного термического анализа, Рамановской спектроскопии и порошковой дифракции при высоких давлениях с использованием синхротронного излучения.

Выявлены особенности в эволюции кристаллической структуры сингенита $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, гёргейта $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$, полигалита $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Полученные данные по термическому анализу хорошо согласуются с данными порошковой рентгеновской дифракции. Наблюдается одна ступень потери массы и один симметричный эндотермический эффект для гёргейта и полигалита, тогда как для сингенита – два. Исследованные минералы являются достаточно устойчивыми для гидратированных сульфатов и сохраняют кристалличность до 240 °С (сингенит), 320 °С (полигалит) и 380 °С (гёргейт). При распаде всех исследуемых минералов кристаллизуется кальциолангбейнит $K_2Ca_2(SO_4)_3$, а также простые сульфаты кальция и калия (Рис. 1).

Тепловое расширение всех трех минералов резко анизотропно при отрицательных температурах. При повышении температуры анизотропия теплового расширения сингенита и гёргейта уменьшается, в то время как у полигалита она остается практически неизменной. Максимальное расширение всех минералов проходит в плоскости *ac*, что является характерным для моноклинных и триклинных структур.

Высокобарические исследования с использованием синхротронного излучения выявили, что сингенит испытывает полиморфный переход при давлении порядка 10 ГПа, полигалит претерпевает два полиморфных перехода при давлении порядка 13 и 20 ГПа. Гёргейт является наиболее стабильным из рассмотренных минералов как при воздействии температуры, так и давления.

Дальнейшая работа по изучению полиморфных переходов сингенита и полигалита при высоких давлениях предполагает исследование монокристаллических образцов с использованием ячейки с алмазными наковальнями (Diamond anvil cell).

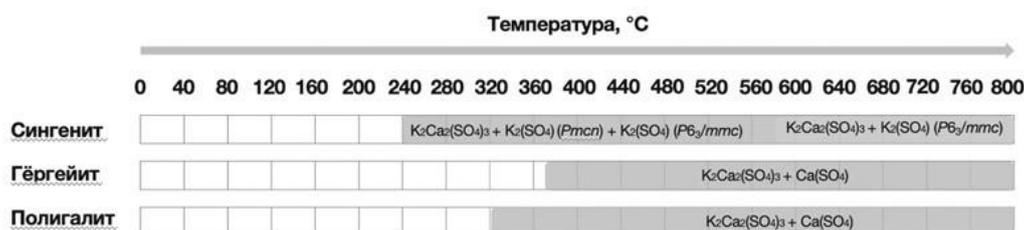


Рис. 1. Иллюстрация результатов разложения исследованных минералов после дегидратации при повышении температуры

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ПОЛИХРОМАТОВ(VI) С ЛИНЕЙНЫМИ $[Cr_nO_{3n+1}]^{2-}$ ГРУППАМИ: КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ $(C_5H_{14}N_2)Cr_2O_7$ И $(C_5H_{14}N_2)Cr_3O_{10}$

Вайтиева Ю.А.¹, Иванов С.А.², Дмитриев Д.Н.^{1,2}, Киреев В.Е.^{1,3}, Чаркин Д.О.^{1,2},

Банару А.М.^{1,2}, Аксенов С.М.¹

¹ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

²Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

yulia.vaitieva@yandex.ru

Химия соединений с органическими катионами характеризуется широким разнообразием, которое связано с различными способами образования водородных связей между органическим

катионами сложных аминов, молекул воды и оксоанионами. Несмотря на большое количество публикаций, такие соединения исследованы весьма несистематично. В частности, структуры соединений, содержащие катионы 2-метилпиперазиния достаточно хорошо изучены, в то время как аналогичные представители с катионом 1-метилпиперазиния практически не исследовались.

Монокристаллы двух новых соединений $(C_5H_{14}N_2)Cr_2O_7$ (1) и $(C_5H_{14}N_2)Cr_3O_{10}$ (2) были выделены из продукта реакции 1-метилпиперазина и триоксида хрома в водной среде. В отличие от хроматных соединений, образованных структурно родственными катионами этилендиаммония и пиперазиндия, в системе 1-метилпиперазин – вода – оксид хрома образование монохроматов обнаружено не было. Рентгеноструктурные данные для новых полихроматов были получены при комнатной температуре с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (HyPix детектор). Параметры элементарных ячеек: $a = 7.8459(1) \text{ \AA}$, $b = 8.8295(1) \text{ \AA}$, $c = 15.8951(2) \text{ \AA}$, $\beta = 96.634(1)^\circ$, пр. гр. $P2_1/n$ для образца 1 и $a = 8.0620(2) \text{ \AA}$, $b = 11.6652(4) \text{ \AA}$, $c = 14.5690(5) \text{ \AA}$, $\beta = 100.285(3)^\circ$, пр. гр. $P2_1/c$ для образца 2.

Структуры обоих соединений могут быть представлены в виде цепочек водородных связей между органическими аминами и полихроматными анионами. Кристаллическая структура 1 построена с помощью изолированных дихромат-анионов $[Cr_2O_7]^{2-}$ и дипротонированном катионе 1-метилпиперазина (1-mppzH_2^{2+}), которые связаны прочными водородными связями, образуя слои, параллельные (010) (рис. 1а). Длина связи Cr–O варьируются от 1.610(1) до 1.630(1) \AA со средним значением 1.617 \AA , которое сопоставимо с теоретическим и экспериментальным значением, но немного больше, чем соответствующее $\langle Cr-O \rangle = 1.615 \text{ \AA}$, наблюдаемое для дихромата пиперазиния – $(ppzH_2)Cr_2O_7$ [1]. Однако, катионы $ppzH_2^{2+}$ связаны с изолированным дихромат-анионом $[Cr_2O_7]^{2-}$ прочными водородными связями с образованием трехмерного каркаса. Значения расстояния между Cr и мостиковым атомом кислорода в анионе дихромата составляют 1.796 \AA и 1.799 \AA (угол Cr–O–Cr равен 123.4°) и сопоставимы с соответствующим значением в кристаллической структуре $(ppzH_2)Cr_2O_7$ (расстояния Cr–O составляют 1.783 \AA и 1.789 \AA ; угол Cr–O–Cr равен $117,8^\circ$). Небольшое различие может быть объяснено типом и стереохимическими особенностями органических катионов и, в частности, наличием метильной группы.

Соединение 2 расширяет семейство неорганических и гибридных неорганическо-органических трихроматов. Структура основана на изолированных анионах трихромат-аниона $[Cr_3O_{10}]^{2-}$, которые связаны прочными водородными связями с катионом 1-mppzH_2^{2+} (рис. 1б). Стереохимические и симметричные свойства трихромат-анионов $[Cr_3O_{10}]^{2-}$ были недавно подробно описаны [2]. Для составляющих CrO_4 -тетраэдров средние расстояния Cr–O для «внешних» атомов кислорода варьируются от 1.574 \AA до 1.617 \AA , в то время как для «мостиковых» атомов кислорода расстояния Cr–O немного больше. Такое распределение расстояний в ди- и триортогруппах хорошо согласуется со статистическими данными [3], а также хорошо известно для родственных силикатов [4] и других оксосолей [5] и может быть объяснено геометрическими и электростатическими эффектами химической связи.

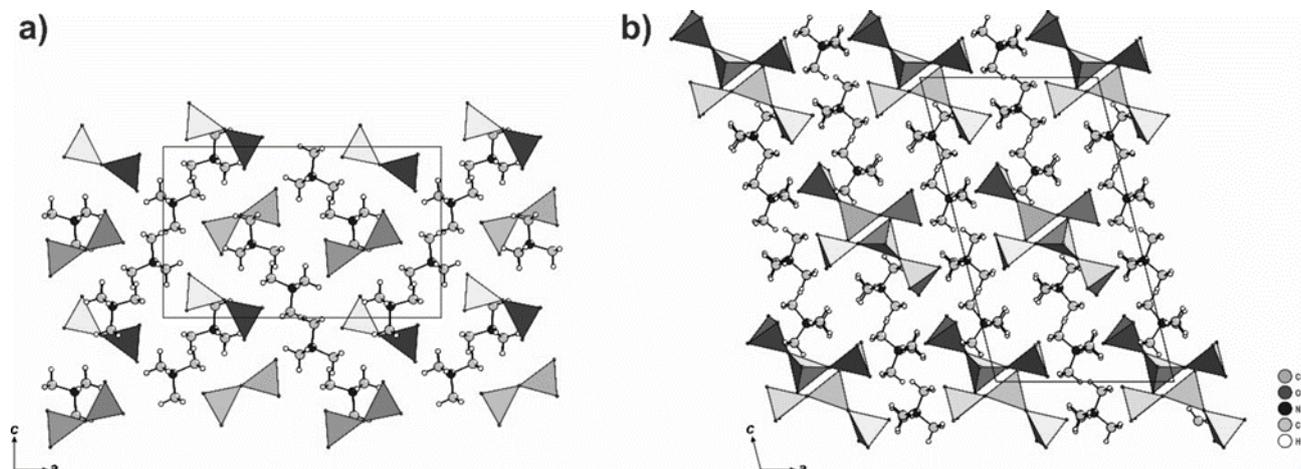


Рис. 1. Кристаллические структуры изученных соединений дихромата $(C_5H_{14}N_2)Cr_2O_7$ (а) и трихромата $(C_5H_{14}N_2)Cr_3O_{10}$ (б)

1. Srinivasan B.R. et al. Piperazinium dichromate(VI) // Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online. 2004. V. 60. P. 1384–1386.

2. Casari B.M. et al. The orthorhombic polymorph of diammonium trichromate(VI) decaoxide, $\alpha\text{-(NH}_4)_2Cr_3O_{10}$ // J. Chem.

Crystallogr. 2007. V. 37. P. 135–140.

3. Pressprich M.R. et al. Preparation and crystal structure of dipyrazinium trichromate and bond length correlation for chromate anions of the form $Cr_nO_{3n+1}^{2-}$ // Inorg. Chem. 1988. V. 27. P. 260–264.

4. Gibbs G. V. et al. Bonded interactions and the crystal chemistry of minerals: a review // Zeitschrift Für Krist. - Cryst. Mater. 2008. P. 223. V. 1–40.

5. Hawthorne F.C. et al. The crystal chemistry of boron // Rev. Mineral. Geochemistry. 1996. V. 33. P. 41–116.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 20-77-10065-П).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИРОДНЫХ ЧЕШУЙЧАТЫХ ГРАФИТОВ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Кочергина А.В.¹, Данилова М.В.¹, Султанов А.А.¹, Щербань М.Г.², Ведерников А.А.^{1,2}

¹ООО «Силур», Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

vedernikov@sealur.ru

Свойства материалов и уплотнений из терморасширенного графита (ТРГ), в том числе производимых ООО «Силур», зависят от свойств исходного сырья (явнокристаллического крупночешуйчатого графита), технологических особенностей интеркалирования, терморасширения и изготовления собственно материалов и уплотнений ТРГ [1].

На свойства товарных природных чешуйчатых графитов (ПЧГ) оказывают влияние как генетический тип месторождения, предопределенный условиями формирования и залегания графитовых руд, так и технология их обогащения. Графиты разных месторождений могут различаться не только геометрическими размерами чешуйки и составом зольных примесей (остатков сопутствующих руд), но и структурой чешуйки, обусловленной степенью дефектности кристаллической решетки (или степенью окристаллизованности), а также качественным и количественным составом поверхностных групп. Вышеуказанные факторы в разных ситуациях могут оказывать как негативное, так и позитивное влияние при проведении техпроцессов и на конечный продукт – материалы ТРГ.

В рамках работ по исследованию поверхностных свойств в цепочке материалов ПЧГ – интеркалированный графит (ИГ) – ТРГ – материалы ТРГ было проведено первичное исследование свойств поверхности ПЧГ разных месторождений, которое включало определение удельной поверхности, исследование состава поверхностных групп и морфологии поверхности.

В качестве объектов исследования использовали следующие виды явнокристаллического чешуйчатого графита:

- графит природный Тайгинского месторождения марки ГТ-1 по ГОСТ 4596-75 с преобладающим размером чешуйки $\geq 0,2$ мм (65 меш) и зольностью ≤ 7 % (близкий аналог марок +594, +894);

- графит природный мадагаскарский марки +595 с преобладающим размером чешуйки $\geq 0,3$ мм (50 меш) и зольностью ≤ 5 %;

- графит природный китайский марки +895 с преобладающим размером чешуйки $\geq 0,18$ мм (80 меш) и зольностью ≤ 5 %.

Удельную поверхность определяли двумя способами:

- 1) по низкотемпературной адсорбции аргона 4-точечным методом БЭТ на приборе «СОРБИ-М» со станцией подготовки образцов «СОРБИПРЕП» по методике ISO 9277 [2];

- 2) по адсорбции метиленового голубого (МГ) из раствора концентрацией $0,0003$ г/см³ методом титрования по методике раздела 2 ГОСТ 13144 [3].

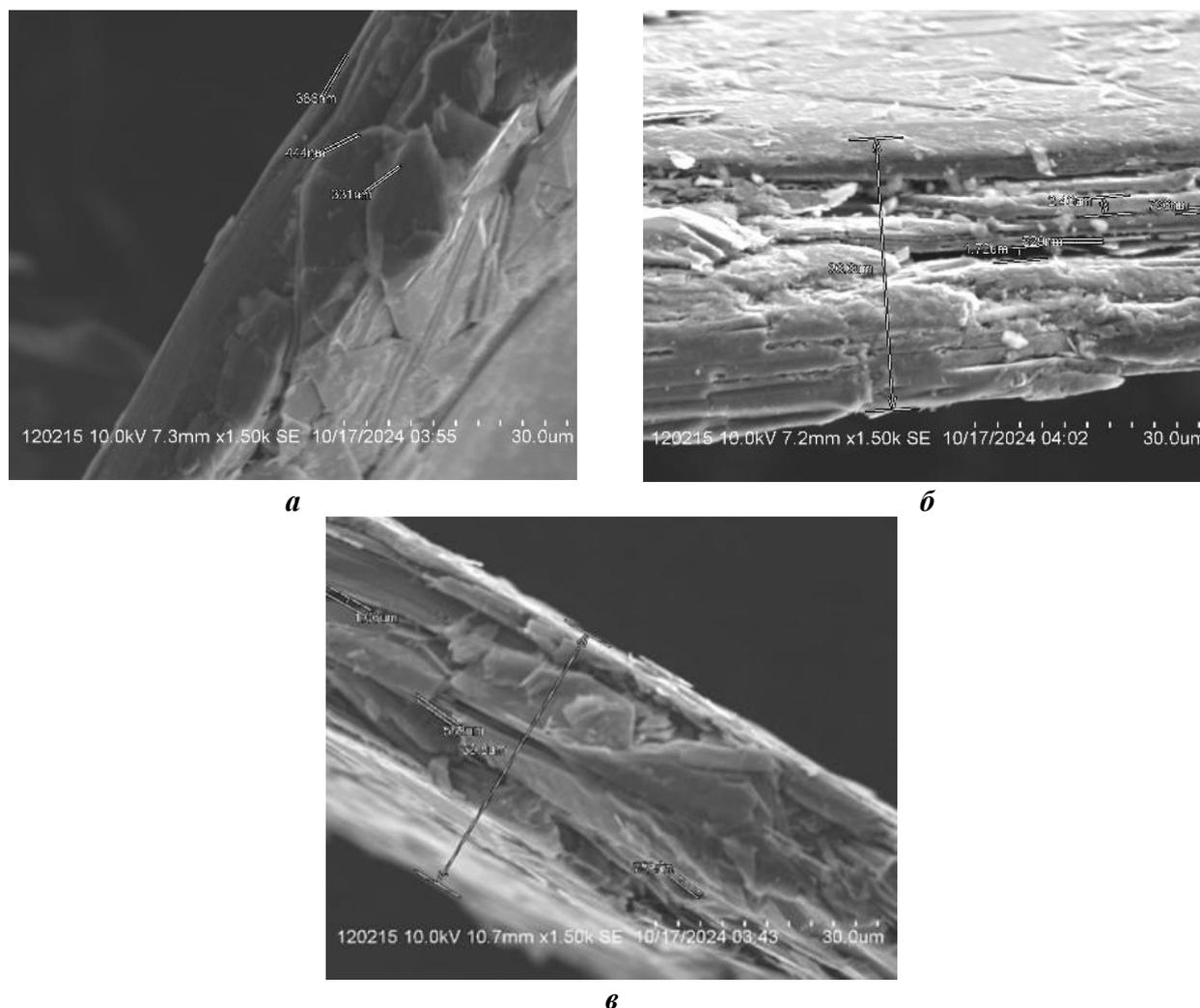
Результаты измерений, представленные в таблице 1, показывают высокую сопоставимость результатов для разных методов и незначительные отличия удельной поверхности графитов разных месторождений, которые коррелируют с размером чешуйки.

Табл. 1. Результаты определения удельной площади поверхности (Sуд) природных чешуйчатых графитов (ПЧГ) различных месторождений сорбционными методами

Показатель	Российский ПЧГ Тайгинского месторождения	Мадагаскарский ПЧГ	Китайский ПЧГ
Sуд по [2] (БЭТ), м ² /г	1,65	1,56	1,77
Sуд по [3] (МГ), м ² /г	1,65	1,54	—

В процессе определения поверхностных групп титриметрически методом Боза по алгоритмам, описанным в работе [4], пришли к выводу, что для точного количественного измерения методика требует доработки. Поэтому ниже приведены лишь сравнительные соотношения определяемых по [4] групп для китайского ПЧГ (К) и российского ПЧГ Тайгинского месторождения (Т). Соотношение для карбоксильных поверхностных групп: $K > T$; для лактонных групп: $T \gg K$; для фенольных (гидроксильных) групп: $T > K$.

Результаты исследования морфологии поверхности частиц ПЧГ, проведенного с применением сканирующего электронного микроскопа «Hitachi» с приставкой для локального микрорентгеноспектрального анализа, выявили следующие различия в строении чешуек (см. рис. 1): хорошо визуализируемая система слоёв с развитым межслоевым пористым пространством в случае мадагаскарского ПЧГ (рис. 1б) и более плотная упаковка слоёв со слабо выраженными (китайский ПЧГ – рис. 1в) или практически невыраженными (тайгинский ПЧГ – рис. 1а) щелевыми порами.



а

б

в

Рис. 1. Микрофотографии чешуек ПЧГ (x1500)

а – российского (Тайгинского месторождения); б – мадагаскарского; в – китайского

1. Белова М.Ю. От черного мела к уплотнениям из ТРГ // Арматуростроение. 2008. № 1 (52). С. 36-43.
2. ISO 9277:2022. Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption BET method.
3. ГОСТ 13144-79. Графит. Методы определения удельной поверхности.
4. Jan Schönherr ID, Johannes R. Buchheim, Peter Scholz and Philipp Adelhelm. Boehm Titration Revisited (Part I): Practical Aspects for Achieving a High Precision in Quantifying Oxygen-Containing Surface Groups on Carbon Materials [Электронный ресурс] // MDPI: [C – journal of Carbon Research]. [2018]. URL: <https://www.mdpi.com/journal/carbon> (дата обращения: 04.03.2024).

Авторы выражают благодарность технику кафедры физической химии ПГНИУ Каменникову О.Ю. за помощь в проведении исследований и начальнику ОИНТО ООО «Силур» Беловой М.Ю. за организацию работ и помощь в интерпретации результатов.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЛИЕВЫХ ГРАНАТОВ ИТТРИЯ И НЕОДИМА:
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

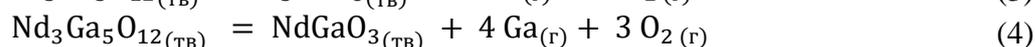
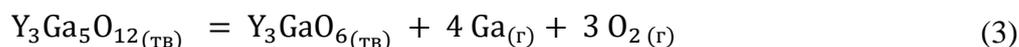
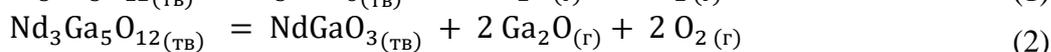
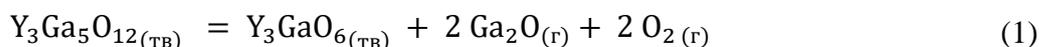
Григорьев А.В., Шугуров С.М.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st106792@student.spbu.ru

Гранаты представляют собой оксидные соединения с уникальной структурой, обеспечивающей их широкое применение в лазерной технике, литий-ионных батареях [1] и топливных элементах благодаря их высокой химической стабильности, а также оптическим и теплопроводным свойствам. Значительная степень изоморфизма позволяет модифицировать их состав, изменяя характеристики материалов. Галлиевые гранаты редкоземельных элементов, таких как иттрий и неодим, являются перспективными для высокотемпературных приложений, но их термическая устойчивость ограничена из-за испарения Ga₂O₃ при нагревании.

В рамках настоящей работы были синтезированы гранаты Y₃Ga₅O₁₂ и Nd₃Ga₅O₁₂, а также их твёрдые растворы замещения составов Y₂NdGa₅O₁₂ и YNd₂Ga₅O₁₂. Синтез проводился керамическим методом в платиновых тиглях при температуре 1450 °С. Идентификация полученных образцов осуществлялась методом рентгенофазового анализа. Для определения термодинамических характеристик полученных соединений применялся метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС), сочетающий эффузионный метод Кнудсена и масс-спектрометрический анализ газовой фазы. Образцы испаряли из вольфрамовых эффузионных камер, нагреваемых электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66.

В масс-спектрах пара в температурном интервале 1258 - 1530 °С были зарегистрированы пики ионов Ga₂O⁺, Ga⁺. Анализ масс-спектров пара, показал, что оба иона имеют молекулярную природу и образуются в результате прямой ионизации Ga₂O и Ga. Пики ионов, содержащих иттрий или неодим в данном температурном интервале зарегистрированы не были. Ионы M⁺ и MO⁺ (M = Y, Nd) наблюдались в масс-спектрах пара при температурах ~2500 К при которых галлий-содержащие ионы в масс-спектрах отсутствовали. Таким образом можно сделать вывод, что переход в пар иттрий и неодим галлиевых гранатов происходит с диссоциацией согласно уравнениям:



Для реакций (1) – (4) на основании экспериментально полученных температурных зависимостей интенсивностей ионных токов были рассчитаны значения изменений энтальпии при средних температурах опытов, а также получены уравнения температурных зависимостей давлений компонентов пара над индивидуальными гранатами.

Кроме того, на основании полученных зависимостей, а также данных работы [2] по испарению индивидуального оксида галлия, были определены зависимости активностей оксида галлия от температуры, которые можно представить в виде уравнений:

$$\ln(a_{Ga_2O_3})(Y_3Ga_5O_{12}) = -\frac{34669}{T} + 16.675 \quad (5)$$

$$\ln(a_{Ga_2O_3})(Nd_3Ga_5O_{12}) = -\frac{14293}{T} + 3.4147 \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) позволяют оценить термодинамическую устойчивость материалов при различных температурах и предсказать их поведение в условиях высокотемпературного нагрева. Полученные термодинамические данные являются основой для дальнейших исследований и могут быть использованы при разработке новых материалов с улучшенными характеристиками.

1. Zhao N., Khokhar W., et al. Solid garnet batteries // Joule. 2019. Vol. 3. № 5. P. 1190-1199.

2. Bischof L. et al. Quantification of thermodynamic properties for vaporisation reactions above solid Ga₂O₃ and In₂O₃ by Knudsen Effusion Mass Spectrometry // Calphad. Pergamon. 2023. Vol. 80. P. 102507.

Автор выражает благодарность ресурсному центру СПбГУ за проведение рентгенофазовых анализов и помощь в интерпретации полученных данных.

БОРАТЫ $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{REE}^{3+}$ ($\text{REE} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Tm}$): КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Демина С.В.^{1,2}, Шаблинский А.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Поволоцкий А.В.², Филатов С.К.²
¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
 demina.sofiya@bk.ru

На основе боратной матрицы $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ [1] получены новые твердые растворы $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ [2], $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Tm}_z\text{V}_2\text{O}_7$. Уточнены кристаллические структуры боратов $\text{BaBi}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.7}\text{Tb}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{BaBi}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}\text{V}_2\text{O}_7$. В боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{V}_2\text{O}_7$ атомы Sm^{3+} заселяют позицию с наибольшим объемом полиэдра – $M2$, в боратах $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{V}_2\text{O}_7$ атомы Tb^{3+} заселяют позицию с наименьшим объемом полиэдра – $M3$, в $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{V}_2\text{O}_7$ атомы Eu^{3+} предпочтительно заселяют позицию $M1$. Изучено термическое поведение бората $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_7$ методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа. Термическое расширение максимально вдоль оси c . Температура кристаллизации из стеклокерамики возрастает при активации кристаллической матрицы $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7$ атомами редкоземельного элемента. Оптимальная концентрация ионов Eu^{3+} в люминофорах $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$, составляет $x = 0.4$, после чего происходит концентрационное тушение люминесценции. Оптимальная концентрация ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} в люминофорах $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$ и $\text{BaBi}_2\text{V}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, составляет $x = 0.05$ и $x = 0.3$ соответственно. Со-активация кристаллической матрицы по формуле $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{V}_2\text{O}_7$ позволила повысить оптимальную концентрацию иона-активатора от 0.05 до 0.1.

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.

СУЛЬФАТЫ $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$, $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$: ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Демина С.В.¹, Шаблинский А.П.¹, Бирюков Я.П.¹, Бубнова Р.С.¹, Филатов С.К.²
¹Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
 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 $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$, $\alpha\text{-Rb}_2\text{SO}_4$, $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$.

Сульфат $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ кристаллизуется в с.т. лангбейнита $P2_13$, $a = 10.553(3)$ Å [1]. Основой 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 CaO_6 связывается с тетраэдрами SO_4 по вершинам. 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). Основой кристаллической структуры $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ [2] 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

β -Rb₂(SO₄) переходит в высокотемпературную α -Rb₂SO₄ (*P6₃/mmc*, $a = 6.129(2)$, $c = 8.460(5)$ Å). Коэффициенты термического расширения β -Rb₂(SO₄) 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 α -Rb₂(SO₄) 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 α -Rb₂(SO₄) также слагает каркас Rb₂(SO₄), связанный по ребрам, а структура фундаментальных строительных единиц Rb(SO₄)₆ претерпевает изменения: атомы кислорода статистически разупорядочены с заселенностью 1/4.

1. Boujelben M., Toumi M., Mhiri T. Acta Cryst. 2007, 63, 157.

2. 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.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВОГО СЕМЕЙСТВА ОКСОГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ Pb₈O₇X₂ (X = Cl, Br, I)

Киреев В.Е.¹, Чаркин Д.О.^{1,2}, Олендер Л.А.³, Сийдра О.И.³, Аксенов С.М.¹

¹Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

²МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

kvad2000@yandex.ru

Несмотря на высокую токсичность, соединения свинца находят свое применение в качестве функциональных материалов, например, галогенидных источников для преобразования солнечной энергии [1], а также сегнето- и пьезоэлектриков [2]. Предполагается, что основной вклад в эти свойства вносит уникальное сочетание высокой поляризуемости катиона Pb²⁺ и присутствия стереохимически активной неподеленной пары электронов.

В рамках изучения бинарной системы PbO–PbI₂ ранее было обнаружено и изучено новое соединение с химической формулой Pb₈O₇I₂ [3], которое обладает необычной кристаллической структурой. Его основу составляют одномерно протяженные положительно заряженные трубчатые [Pb₈O₇]²⁺-ленты, образованные реберносвязанными оксоцентрированными OPb₃-треугольниками и OPb₄-тетраэдрами. Как и другие оксоидиды свинца, новое соединение обладает оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн от 550 до 2000 нм. Кроме того, оно является полупроводником с шириной запрещенной зоны ~2.6 эВ, что объясняет его интенсивную желтую окраску [3].

Частичная замена аниона Γ в структуре данного соединения на другие галогениды может привести к контролируемому изменению свойств и, в частности, увеличению диапазона оптической прозрачности и ширины запрещенной зоны. В рамках изучения серии твердых растворов на основе Pb₈O₇I₂ нами были установлены пределы возможного замещения йодид анионов на другие галогенид (хлорид и бромид) анионы, а также получены кристаллы нескольких новых соединений, часть из которых являются изоструктурными аналогами Pb₈O₇I₂. В частности, получено соединение состава Pb₈O₇Vr_{1.6}Cl_{0.4}, которое представляет собой структурный политип исходной структуры Pb₈O₇I₂-типа. Кроме того, были обнаружены новые полиморфные модификации Pb₈O₇X₂, которые отвечают реальным составам Pb₈O₇Vr₂ и Pb₈O₇Vr_{1.15}Cl_{0.85}.

Соединение Pb₈O₇Vr_{1.6}Cl_{0.4} представляет собой политип, который обладает более высокой симметрией с ацентричной пр. гр. *Fd2d*. Основным его отличием является укладка соседних [Pb₈O₇]-лент, а их сдвиг друг относительно друга приводит к кратному увеличенному размеров элементарной ячейки $a = 23.9091(3)$, $b = 9.07290(10)$, $c = 41.4404(6)$, которые связаны с исходными следующим образом. Параметр a равен удвоенному параметру c , параметр $b =$ параметру a , параметр c равен удвоенному параметру b для исходного структурного типа.

В случае полиморфа (рис. 1), также происходит образование протяженных трубчатых [Pb₈O₇]-лент, которые в данном случае образованы исключительно реберно-связанными OPb₄-тетраэдрами. Данные трубки являются полыми, из-за чего в это пространство встает галогенид анион. Сама же структура обладает более низкой симметрией с пр. гр. *P-1*. Параметры элементарной ячейки составляют $a = 8.0165(8)$, $b = 12.8016(12)$, $c = 15.0993(13)$, $\alpha = 72.877(8)$, $\beta = 82.455(8)$,

$\gamma = 81.087(8)$ для $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{Br}_2$ и $a = 7.9675(8)$, $b = 12.7459(12)$, $c = 15.0508(13)$, $\alpha = 73.010(8)$, $\beta = 82.450(8)$, $\gamma = 81.051(8)$ для $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{Br}_{1.15}\text{Cl}_{0.85}$.

По данным РФА видно, что в твердом растворе $\text{Pb}_8\text{O}_7(\text{Br}_{1-x}\text{Cl}_x)_2$ обе этих фазы можно выделить на рентгенограммах, а также выделить область их сосуществования. При этом, на рентгенограмме для $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{Br}_2$ видно образование только исходного структурного типа, в следствие чего, мы предполагаем, что возникновение полиморфной фазы связано с различиями в скорости охлаждения расплава, а также количеству замещенной фазы.

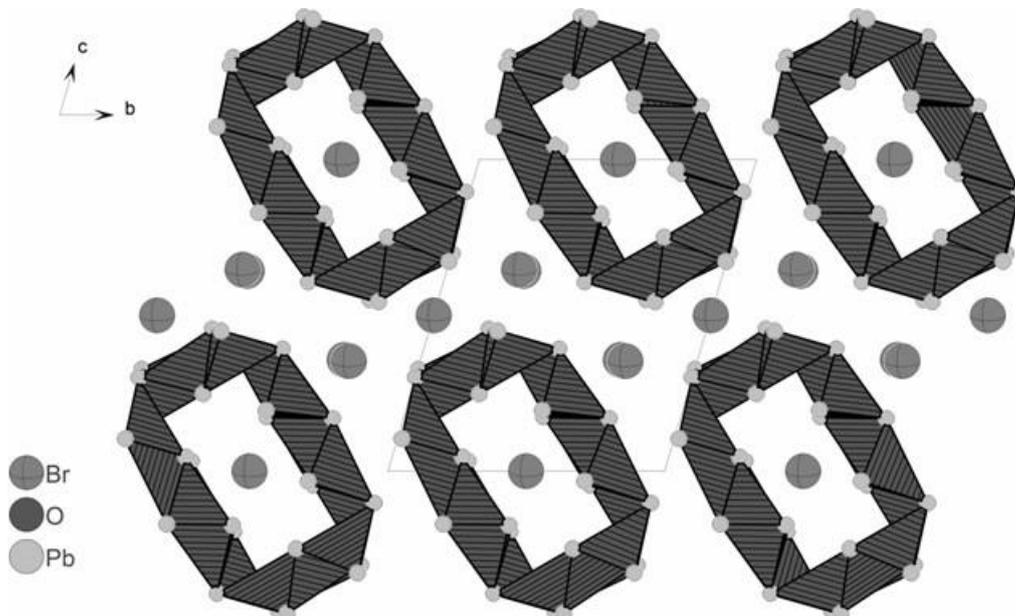


Рис. 1. Структура полиморфа $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{Br}_2$. В качестве полиэдров выступают тетраэдры OPb_4

1. Mallick A., Visoly-Fisher I. Pb in halide perovskites for photovoltaics: reasons for optimism. // Mater. Adv. 2021. V. 2. P. 6125-6135.
2. Panda, P.K., & Sahoo, B. PZT to Lead Free Piezo Ceramics: A Review. // Ferroelectrics. 2015. V. 474. I. 1. P. 128–143.
3. Charkin D.O., Borisov A.S., Kireev V.E., Kuznetsov A.N., Siidra O.I. Highly transparent $\text{Pb}_8\text{O}_7\text{I}_2$, a novel lead oxyiodide // J. Solid State Chem., 2022 V. 312. No. 123277.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда № 20-77-10065-П.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ БОРАТОВ В СИСТЕМАХ $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-CaO-B}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$)

Сизов Г.С.^{1,2}, Кржижановская М.Г.^{1,2}, Бубнова Р.С.², Филатов С.К.¹

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия

sizov-george@mail.ru

Бораты с РЗЭ активно исследуются с целью получения перспективных люминесцентных, пьезоэлектрических и нелинейно-оптических материалов [1]. В настоящей работе методом твердофазных реакций синтезированы оксобораты состава $\text{Ln}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$) (рис. 1а), неизвестные ранее, кроме $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$ [2], которому они оказались изоструктурны (триг. сингония, пр. гр. R-3с). Для всех фаз изучены фазообразование, кристаллические структуры и термическое поведение.

Порошковая рентгенография в обычных условиях выполнена на дифрактометре Rigaku Miniflex II; терморентгенография на Ultima IV ($\text{CuK}\alpha$). Термообработка образцов осуществлялась в муфельной печи Nabertherm L в интервале 1000-1200 °С. Монокристаллы исследовали на дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S ($\text{MoK}\alpha$). Для обработки использовались программы PDXL2 (PDF-2, 2020), CrysAlis Pro, Olex2.

Рисунок 1б иллюстрирует, в качестве примера, образование $\text{La}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$, через промежуточную фазу $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{BO}_3)_5$ [3]. При температурах 1000 и 1100°С преобладающей фазой является $\text{La}_3\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_5$ с примесью боратов и оксида La. Выше образуется чистая фаза $\text{La}_2\text{CaO}(\text{BO}_3)_2$. Интересно, что структуры этих двойных боратов схожи: полиэдры La и Ca формируют трехчленные

кольца, слагающие слои с разным чередованием вдоль оси *c* (ось 3-го порядка). Группы VO_3 расположены внутри колец, а также в пустотах между полиэдрами (CaO_8), однако в $\text{La}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ часть треугольников VO_3 замещена дополнительным кислородом. Тенденция термического расширения боратов семейства $\text{Ln}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ имеет единый характер с максимальным расширением перпендикулярно псевдослоям катионных полиэдров и плоскостям треугольников VO_3 . При замещении меньшего по размеру лантаноида на больший, отмечается слабый рост КТР в плоскости слоя и небольшое сжатие \perp псевдослоям. Объемные КТР при этом слабо растут.

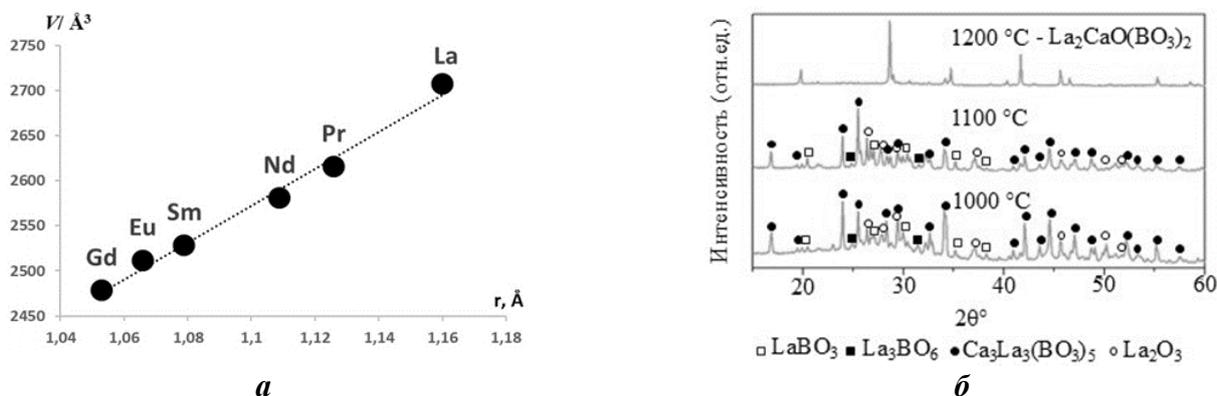


Рис. 1. Объем элементарной ячейки оксоборатов $\text{Ln}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ в зависимости от радиуса Ln (а) и эволюция фазового состава в ходе ТФС на примере $\text{Ln}=\text{La}$ (б)

1. Mutailipu M., Poeppelmeier K.R., Pan S. Borates: A Rich Source for Optical Materials // Chem. Rev. 2021. 121(3). 1130-1202.
2. Илюхин А.Б., Джурицкий Б.Ф. Кристаллические структуры двойных оксоборатов $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{VO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Lu}$) и $\text{Eu}_2\text{CaO}(\text{VO}_3)_2$ // Ж. неорг. хим. 1993. 38(6). 917-921.
3. Liu C., Liang H., Kuang X., Zhong J., Sun S., Tao Y. Structure Refinement and Two-Center Luminescence of $\text{Ca}_3\text{La}_3(\text{VO}_3)_5:\text{Ce}^{3+}$ under VUV–UV Excitation // Inorg. Chem. 2012. 51(16). 8802–8809.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 22-13-00317).
Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ СИЛИКАТОВ LiMSiO_4 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}$)

Соколова М.Д., Васильев Г.В., Денисова Л.Т.

Институт цветных металлов, СФУ, Красноярск, Россия

m.sokolova2306@gmail.com

В ряде оливиноподобных соединений существуют LiRSiO_4 ($\text{R} = \text{Yb}, \text{Lu}$) которые вызывают большой интерес у исследователей. Соединения данного типа могут обладать люминесцентными свойствами при легировании другими лантанидами. Данные соединения вызывают интерес исследователей в связи с их люминесцентными свойствами, однако сведения о структуре в литературе противоречивы, вопрос глубоко не исследован, а данные по термодинамике в литературе отсутствуют.

Синтез LiMSiO_4 ($\text{M} = \text{Yb}, \text{Lu}$) провели методом твёрдофазной реакции [1, 2] из исходных компонентов Li_2CO_3 , SiO_2 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 .

Состав полученных образцов исследовали методом рентгеновской порошковой дифракции. Для проверки состава и определения структуры были сняты рентгенограммы образцов на приборе Bruker D8 с линейным детектором VANTEC на $\text{CuK}\alpha$ излучении в диапазоне углов 8-90, с шагом 0.014° со временем накопления по 1 с на шаг. Дифрактограммы полученных соединений представлены на рисунке 1.

Установили, что полученные соединения характеризуются пространственной группой Pbnm орторомбической сингонии, что хорошо согласуется с имеющимися литературными данными [1 – 3].

Табл. 1. Параметры кристаллической решётки полученных соединений.

Соединение	a, \AA	b, \AA	c, \AA	V, \AA^3
LiInSiO_4 [3]	4.844800	10.504300	6.063400	308.570007
LiYbSiO_4 [4]	10.7447(2)	6.2481(3)	4.8972(1)	328.77(4)
LiLuSiO_4 (наст. работа)	4.90266(9)	10.74293(20)	6.20501(12)	326.8113(105)
LiYbSiO_4 (наст. работа)	4.89861(6)	10.74650(12)	6.24952(7)	328.9929(64)

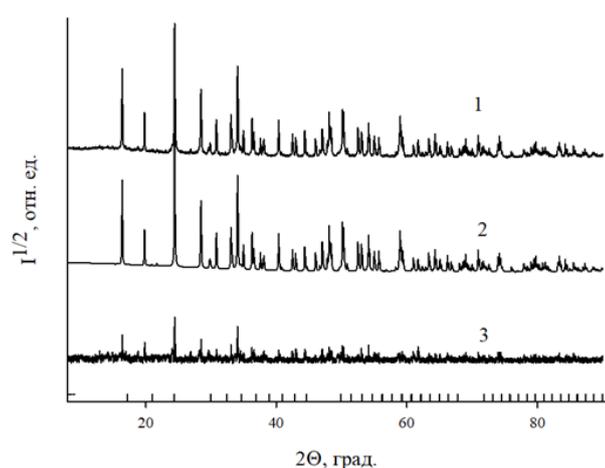


Рис. 1. Дифрактограммы LiYbSiO_4 при комнатной температуре: 1) экспериментальная; 2) расчётная; 3) разностная дифрактограмма, штрихи указывают расчетные положение рефлексов

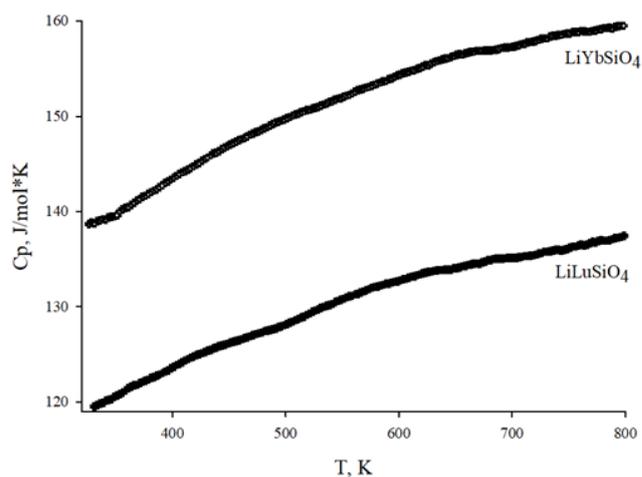


Рис. 2. Зависимость высокотемпературной изобарной теплоёмкости от температуры для соединений LiLuSiO_4 и LiYbSiO_4

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (термоанализатор STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия)) исследовано влияние температуры (350 - 900 K) на теплоемкость $C_p = f(T)$ соединений LiLuSiO_4 и LiYbSiO_4 (рисунок 2).

Установлено, что зависимости высокотемпературной теплоёмкости от температуры хорошо описываются классическим уравнением Майера-Келли $C_p = a + bT - cT^{-2}$, коэффициенты которого приведены в таблице 2.

Табл. 2. Коэффициента уравнения Майера-Келли.

Соединение	a	$b \cdot 10^{-2}$	$c \cdot 10^5$	R^2
LiLuSiO_4	124.205 ± 0.441	1.9 ± 0.054	-1.301 ± 0.037	0.995
LiYbSiO_4	147.964 ± 0.465	1.8 ± 0.056	-1.815 ± 0.039	0.994

1. Sunny, A. et al. Effect of glass fluxing on densification and microwave dielectric properties of LiInSiO_4 ceramic // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 552 – P. 83-87.

2. Nakayama, S. et al. Microstructures and electric properties LiXSiO_4 (X = Al, Y, La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb) // Ceramic Society of Japan. 1992. Vol. 6. №100. P. 867-871.

3. Redhammer, G. J. et al. LiInSiO_4 : a new monovalent-trivalent olivine // International Union of Crystallography. 2003. Vol. 59 i.38-40.

4. Su, C. et al. Crystal structure, Raman spectra and microwave dielectric properties of novel temperature-stable LiYbSiO_4 ceramics // Ceramics International. 2020. Vol. 46 P. 19996–20003.

**АДДИТИВНЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ В
СОВРЕМЕННОМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ CuAAC ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛИУРЕТАНСИЛОКСАНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В 3D-ПЕЧАТИ

Баканов К.К.^{1,2}, Ардабьевская С.Н.^{1,2,3}, Безлепкина К.А.^{1,2,3}, Клокова К.С.¹, Крупнин А.Е.⁴, Бузин А.И.¹, Ханин Д.А.⁵, Костров С.А.^{1,6}, Бакиров А.В.^{1,4}, Дроздов Ф.В.^{1,2,3}, Чвалун С.Н.^{1,4}, Музафаров А.М.^{1,5}, Крамаренко Е.Ю.^{1,6}, Миленин С.А.^{1,2,3}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

²Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого, Тула, Россия

³Московский государственный технический университет им. Баумана, Москва, Россия

⁴Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁵Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

⁶Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

bakanov@ispm.ru

Полидиметилсилоксаны с улучшенными механическими свойствами, пригодные для 3D-печати, востребованы в научных и практических целях. Проведены исследования по синтезу полидиметилсилоксановых (ПДМС) сополимеров с динамическими уретановыми фрагментами с помощью реакции азид-алкинового циклоприсоединения, катализируемое одновалентной медью (CuAAC). Этот метод отличается простотой и высоким уровнем контроля над реакцией, а полученные сополимеры имеют значительный потенциал благодаря динамическим взаимодействиям фрагментов в полимерных цепях, что улучшает эксплуатационные характеристики материала. В исследовании представлены результаты синтеза таких сополимеров и анализ их физико-химических свойств. Подтверждено, что эти термопластичные материалы подходят для экструзионной 3D-печати. Материалы сохраняли свою форму после печати с течением времени [1]. Также показано создание композитных материалов на их основе с добавлением частиц радиотехнического карбонильного железа.

1. Bakanov K.K. et al. PDMS-based copolymers with polyurea blocks and 1,2,3-triazole blocks obtained by CuAAC polymerization for 3D printing // React. Funct. Polym. Elsevier B.V., 2024. Vol. 202. P. 106005.

Синтез и модификация сополимеров осуществлены при финансовой поддержке РНФ (проект № 23-43-00057).

Исследование свойств сополимеров и интерпретации полученных результатов выполнено при финансовой поддержке ТПУ Л.Н. Толстого, программа “Приоритет 2030” (соглашение № 073-03-2022-117/7).

3D-ПЕЧАТЬ ОКСИДНЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ СУСПЕНЗИЯМИ ТЕХНОЛОГИЕЙ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ СВЕТОМ (DLP)

Бутузов А.В., Лебедева Ю.Е., Серкова Е.А., Семина А.В., Турченко М.В.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, Москва, Россия

butuzov_av@viam.ru

Снижение энергозатрат и стоимости получения керамических материалов диктует необходимость поиска новых технических решений. В настоящее время одним из самых перспективных и активно развивающихся направлений современной промышленности, в том числе для изготовления керамических материалов, являются аддитивные технологии (АТ). Столь интенсивное развитие связано со значительным сокращением сроков и себестоимости изготовления опытных деталей на этапах исследовательских работ, а также доступности организации серийного производства изделий. АТ позволили существенно повысить технологические возможности производства, благодаря оперативному внесению изменений в конструкцию при создании новой продукции, и возможности изготовления геометрически сложных деталей, которые трудно или невозможно получить традиционными методами. Это предоставляет свободу в выборе формы изделий, в т.ч. с бионическим дизайном, и позволяет уменьшить массу готового изделия. Кроме того, в некоторых случаях, АТ более ресурсо- и экономически эффективны для мелкосерийного производства, поскольку способствуют сокращению отходов за счет повторного использования исходных материалов, уменьшения количества технологических процессов, а также позволяют исключить дорогостоящую расходуемую оснастку.

Одним из наиболее перспективных методов АТ является технология цифровой обработки светом (DLP). DLP – это один из методов непрямого аддитивного производства, который заключается в получении изделия за счет послойной фотополимеризации жидкой керамической суспензии слой за

слоем под действием потока УФ-излучения, сформированного матрицей точечных источников света.

В данной работе проводились разработка стабильных низковязких высоконаполненных керамических суспензий, содержащих частицы Al_2O_3 (от 75 до 85 масс. %), диспергированных в фотоотверждаемом связующем акрилатной природы за счет подобранной системы смачивающе-диспергирующих добавок, а также изучение свойств керамических образцов, полученных технологией цифровой обработки светом (DLP) из разработанных керамических суспензий.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ были разработаны высоконаполненные фотоотверждаемые керамические суспензии на основе оксида алюминия и получена керамика из них технологией цифровой обработки светом (DLP).

Как можно видеть из графика 1, подобранная система смачивающе-диспергирующих добавок в составе фотоотверждаемого связующего позволила получить керамические суспензии с высокой седиментационной стабильностью и содержанием частиц Al_2O_3 на 20 масс. % больше, чем без ее использования. В ходе работы было установлено, что концентрация диспергирующих добавок влияет не только на стабильность и вязкость керамических суспензий, но и существенно образом оказывает влияние на процессы деляминации и образования трещин на стадиях отмытки и пиролиза керамических образцов.

Разработанные составы фотоотверждаемых полимерных связующих с комплексом смачивающе-диспергирующих добавок для керамических суспензий на основе оксида алюминия обеспечили высокую степень наполнения – более 80 масс. %, что позволило получить технологией цифровой обработки светом высокоплотные сложнопрофильные керамические изделия, характеризующиеся свойствами на уровне лучших аналогов конструкционного назначения, получаемых традиционными методами: плотность 3,6 - 3,9 г/см³, прочность при изгибе 180 – 250 МПа, трещиностойкость 5,9 МПа·м^{1/2}, ТКЛР $8,47 \times 10^{-6} K^{-1}$ и твердость 15,3 ГПа. На рисунке 2 представлены примеры изделий из высокоплотной керамики на основе оксида алюминия, полученных технологией цифровой обработки светом.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ в настоящее время организован участок полного цикла получения высоконаполненных керамических суспензий для технологии цифровой обработки светом (DLP). Ведутся работы по созданию высоконаполненных суспензий на основе оксида циркония и оксида кремния.

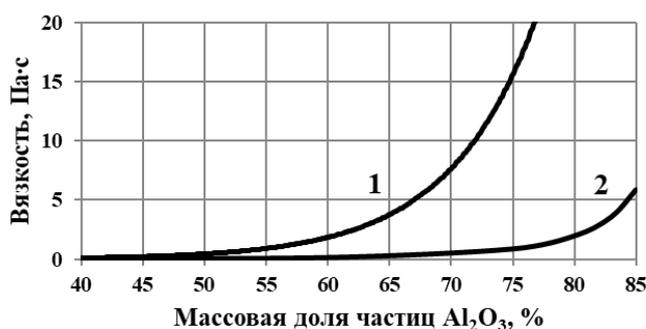


Рис. 1. График зависимости вязкости керамических суспензий от содержания частиц Al_2O_3 :
1 – без диспергаторов, 2 – с диспергаторами



Рис. 2. Примеры изделий из керамики на основе оксида алюминия, полученных технологией цифровой обработки светом (DLP)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ Беклемышев В.Е.^{1,2}, Магомедова А.Г.², Оруджев Ф.Ф.², Зверева И.А.¹¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

st117562@student.spbu.ru

Фотокатализ считается одной из наиболее экологически чистых и эффективных технологий очистки воды от токсичных загрязнителей. В 21 веке разработка фотоактивных материалов для преобразования солнечной энергии в химическую энергию стала одним из основных направлений исследований. Одной из проблем, которую необходимо решить для повышения эффективности фотокаталитического разрушения органических загрязнителей, является подавление электрон-дырочной рекомбинации. Для этого существует несколько стратегий, например, создание различных гетеропереходов, обеспечивающих пространственное разделение носителей заряда, которые широко используются [1], но при этом есть трудности построения идеальной поверхности на границе раздела фаз в гетероструктурах. В последнее время введение внешнего поля для уменьшения рекомбинации носителей и ускорения разделения и миграции носителей признано эффективным подходом к повышению фотокаталитической активности [2]. В этом случае применение фотоактивных сегнетоэлектрических полупроводников открывает путь для синергетического катализа – пьезофотокатализа [3].

В докладе будут представлены результаты исследования фотокаталитических и пьезофотокаталитических свойств слоистого перовскитоподобного оксида $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ с различной морфологией в процессе разложения метиленового синего как целевого органического загрязнителя.

Два образца $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ были синтезированы двумя методами: твердотельным высокотемпературным синтезом и методом в расплаве солей. Для характеристики полученных образцов были использованы методы рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, анализа удельной поверхности, спектроскопии диффузного отражения. В результате были получены однофазные образцы $\text{Bi}_3\text{NbTiO}_9$ в виде наноллистов с различной регулярностью и размером, незначительной разницей в энергии запрещенной зоны. Фотокаталитическую активность проверяли путем разложения метиленового синего при облучении ксеноновой лампой, как имитатора солнечного света. Пьезокаталитическую активность образцов проверяли при ультразвуковом облучении в темноте. Пьезофотокаталитическое разложение метиленового синего было протестировано при одновременном воздействии света и ультразвука. Контроль степени разложения красителя осуществлялся с помощью спектрофотометрии.

Как результат, различия в морфологии частиц, синтезированных различными методами, значительно отражаются на фотокаталитических свойствах и оказывают меньшее влияние на пьезокаталитическую и пьезофотокаталитическую активность. Заметная разница была обнаружена для образца с наноллистами высокой регулярности, большой площадью поверхности и меньшей пористостью. Однако для обоих образцов отчетливо наблюдается синергизм, усиливающий воздействие света и ультразвука на каталитическую активность.

1. Fangyi Li et al. A review of updated S-scheme heterojunction photocatalysts // Journal of Material Science and Technology. 2024, V.177, p. 142-180.

2. Cheng Hu et al. Photocatalysis Enhanced by External Fields // Angewandte Chemie International Edition. 2021, V. 60, p. 16309-16328.

3. Xiaofeng Yin et al. Revealing the role of ferroelectric size effect on photocatalyst activity // Applied Surface Science 2024, V. 645, Art. 158839.

Автор выражает благодарность Научному Парку СПбГУ.

РОБОТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА С ТЕХНИЧЕСКИМ ЗРЕНИЕМ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЛЕГКОПЛАВКОГО СТЕКЛА

Вибе Д.В., Семенча А.В., Мелконян П.С., Клинков В.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
dima_vibe_97@mail.ru

Для конкурентоспособного производства технологичных оптических ИК-газоанализаторов обязательным условием является наличие соответствующей элементной базы нового поколения. Использование такой элементной базы даёт возможность существенным образом повысить чувствительность, селективность, быстродействие, экономичность и надёжность спектроабсорбционных приборов анализа соединений газовых смесей, значительно уменьшить габариты и материалоёмкость. Обновление элементной базы требует применения современных средств производства [1]. В работах [1 – 4] описана автоматическая установка для литья оптических линз из халькогенидного стекла на ИК-диоды. Установка позволяет осуществлять отливку линз непосредственно на ИК-диоды. Однако такой метод изготовления имеет ряд недостатков, таких как погрешность массы и геометрии линз.

В данной работе осуществлена попытка исправить недостатки установки для литья линз и предложен новый способ изготовления оптики для ИК-диодов путём «приклеивания» готовой параметризованной линзы к ИК-диоду.

Для этой задачи разработана 3-х координатная роботизированная система с техническим зрением (далее – робот). Роботизированная система оснащена электроприводами на каждой оси и имеет программное управление для точного позиционирования по заданным координатам. Робот оснащён вакуумным захватом для переноса линз и двумя столиками, на первом столике с подогреваемой платформой закрепляются ИК-диоды, на втором столике размещаются линзы. Также на роботе установлены две промышленные цифровые камеры, первая камера расположена над столиком с диодами, вторая камера расположена над столиком с линзами.



Рис. 1. Роботизированная система с техническим зрением

Функция технического зрения заключается в детектировании и вычислении координат ИК-диодов и линз относительно вакуумного захвата. Работа системы технического зрения организована следующим образом: 1) Привязка системы координат вакуумного захвата к системам координат столика с ИК-диодами и столика с линзами; 2) Получение изображений с камер и перевод изображений в оттенки серого; 3) Поиск на изображениях окружностей, соответствующих геометрическим размерам ИК-диодов и линз; 4) Вычисление координат найденных окружностей, соответствующих ИК-диодам и линзам, относительно вакуумного захвата.

Технологический процесс изготовления оптики для ИК-диодов осуществляется следующим образом: 1) На подогреваемый от 100 до 180 град. Ц. столик для ИК-диодов устанавливаются диоды; 2) На столик для линз раскладываются линзы – раскладка линз может осуществляться в хаотичном порядке; 3) Система технического зрения вычисляет координаты ИК-диодов и линз; 4) Вакуумный захват по вычисленным координатам осуществляет забор линзы и перемещает линзу по координатам очередного ИК-диода; 5) Затем происходит прижим («приклеивание») линзы к диоду: вакуумный

захват медленно опускает линзу на диод, происходит передача тепла от корпуса диода к линзе и линза оплачивается в месте касания с диодом, благодаря чему осуществляется «приклеивание» линзы к корпусу ИК-диода.

Разработанная роботизированная система позволяет с высокой точностью осуществлять термическое «приклеивание» готовых параметризованных линз к ИК-диодам. В отличие от установки для литья линза на ИК-диоды, в перспективе система даёт возможность «приклеивания» линз многокомпонентного состава, что позволит существенно снизить появление механических напряжений между подложкой и высокотемпературным компонентом многокомпонентной линзы и существенно повысить производительность системы.

1. Вибе Д.В., Габриель А.С. Разработка универсальной следящей системы технического зрения для установки по литью линз на ик-диоды. [Текст]: выпускная квалификационная работа бакалавра / Вибе Дмитрий Владимирович. - СПб., 2019. - 54 с.

2. Вибе Д.В., Габриель А.С., Семенча А.В. Разработка автоматизированной установки для литья линз из халькогенидного стекла на полупроводниковые источники ик-излучения // Неделя науки СПбПУ: материалы научной конференции с международным участием, ИММиТ. Ч.2 – СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. – 2018. – С. 69-71.

3. Вибе Д.В., Габриель А.С., Семенча А.В. Разработка установки для автоматического нанесения оптического покрытия на ик-диоды // III Международная научно-технологическая конференция студентов и молодых учёных «Молодёжь. Инновации. Технологии» (МНТК-2019). – Новосибирск: Изд-во НГТУ. – 2019. – С. 112-114.

4. Вибе Д.В., Габриель А.С., Семенча А.В. Разработка автоматизированной системы нанесения оптического покрытия на ик-диоды // Идея, практика, перспективы: сборник научных трудов национальной (всероссийской) научно-технологической конференции. – Новосибирск: Изд-во НГТУ. – 2019. – С. 3-6.

МИКРОСТРУКТУРИРОВАНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ДИАПАЗОНА

Деримедведь Д.К.^{1,2,3}, Мареев Е.И.³, Михалев П.А.^{2,3}, Минаев Н.В.³

¹*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва, Россия*

²*МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия*

³*Институт фотонных технологий, Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники,*

НИЦ «Курчатовский институт», Троицк, Москва, Россия

drmdvdd@gmail.com

Изучение свойств и поиск способов оптимизации характеристик сегнетоэлектрических полимеров, таких как поливинилиденфторид (ПВДФ), крайне важны для создания инновационных микроустройств, функционирующих на основе электроактивных явлений. Это особенно важно для использования в медицинских технологиях [1], где традиционные материалы не всегда применимы. Лазерная обработка — один из актуальных способов модификации полимерных пленок. Он обладает рядом преимуществ: высоким разрешением, скоростью, разнообразием возможностей и экологичностью. Исследуемые полимерные материалы имеют большой коэффициент поглощения в коротковолновой области [2,3], при котором облучение может происходить без существенного нагрева, приводящего к потере электроактивных свойств. Поэтому большой интерес представляют процессы воздействия импульсного ультрафиолетового лазерного излучения наносекундной длительности при микрообработке сегнетоактивных сополимеров ПВДФ.

В связи с прогрессом аппаратной базы становится все более широкодоступны лазерные источники в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне. В первую очередь за счет развития устройств на генерации третьей гармоники АИГ:Nd, а также источники четвертой гармоники в глубоком УФ диапазоне [4]. Таким образом, они могут выступать в качестве аналога эксимерным источникам лазерного излучения за счет меньшей стоимости; относительной простоты эксплуатации; высокого качества пучка, меньшего диаметра фокусировки – большей плотности энергии; большего среднего срока службы [5].

Целью исследования является поиск подходов модификации пленочных сегнетоэлектрических полимерных материалов с использованием ультрафиолетового излучения.

В качестве сегнетоэлектрического материала использовались поляризованные полимерные пленки ПВДФ разной толщины (25, 50 мкм, $d_{33} > 23$ пКл/Н, PolyK, США). Для проведения исследования был собран экспериментальный стенд (Рис.1) с наносекундным источником излучения Tech-263, длина волны $\lambda = 263$ нм, длительность $t = 10$ нс, частота до $f = 1$ кГц, энергия в импульсе до

$E = 25$ мкДж (Лазер-Компакт, Россия) с использованием двух конфигурации: 1) гальваносканера (LScan XY, Атеко-ТМ, Россия) и длиннофокусного F-Theta объектива (СЛ-405-163-263Q, Китай) с большим рабочим полем (110x110мм); 2) микроскопического объектива (LMU-10X-UVB, Thorlabs, США) для реализации прецизионной микрообработки.

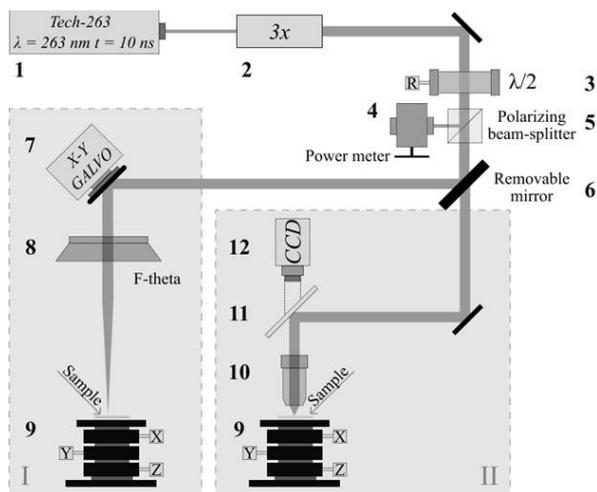


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: I – Конфигурация с длиннофокусным объективом, II – с микроскопическим объективом. 1 — Источник излучения; 2 — Расширитель пучка; 3 — Полуволновая пластинка; 4 — Измеритель мощности; 5 — Поляризационный светоделитель; 6 — Съемное зеркало; 7 — Гальваносканер; 8 — F-theta объектив; 9 — Трехмерный координатный столик; 10 — Микроскопический объектив; 11 — Диэлектрическое зеркало; 12 — ПЗС камера

Подобраны режимы работы источника излучения и систем формирования микроструктур, для них представлены результаты лазерно-индуцированной поверхности образцов полимерных сегнетоэлектрических пленок на основе поливинилиденфторида.

Полученные результаты о режимах лазерной обработки ультрафиолетовым лазерным излучением плёнок на основе ПВДФ будут применяться для совершенствования методов модификации полимерных сегнетоэлектрических материалов при разработке медицинских микродатчиков на их основе.

1. Kochervinskii V. V., Gradov O. V., Gradova M.A. Fluorine-containing ferroelectric polymers: applications in engineering and biomedicine // Russ. Chem. Rev. 2022. Vol 91, № 11. BI RCR5037.
2. Lee S., Bordatchev E. V., Zeman M.J.F. Femtosecond laser micromachining of polyvinylidene fluoride (PVDF) based piezo films // J. Micromechanics Microengineering. 2008. Vol 18, № 4. BI 045011.
3. Bartnik A. et al. Efficient micromachining of poly(vinylidene fluoride) using a laser-plasma EUV source // Appl. Phys. A. 2012. Vol 106, № 3. BI 551–555.
4. Alamri S., Lasagni A.F. Development of a general model for direct laser interference patterning of polymers // Opt. Express. 2017. Vol 25, № 9. BI 9603.
5. Huber G., Kränkel C., Petermann K. Solid-state lasers: status and future [Invited] // J. Opt. Soc. Am. B. 2010. Vol 27, № 11. BI B93.

Работа выполнена при поддержке государственного задания МГТУ им. Баумана (тема № FSN-2024-0014) в части разработки новых сегнетоактивных полимерных материалов и сенсорных устройств на их основе и НИЦ «Курчатовский институт» в части анализа образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью оборудования ЦКП «Структурная диагностика материалов» Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

НЕОДНОРОДНОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ АДДИТИВНО ИЗГОТОВЛЕННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Исхакова П.В., Баранникова С.А.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия
iskhakova@ispms.ru

Явление прерывистой текучести - эффекта Портевена-Ле Шателье (ПЛШ) в виде проявления неустойчивого пластического деформирования обнаруживается в ряде материалов [1]. Изучение явления прерывистой текучести важно для понимания нелинейных эффектов в пластически деформируемых материалах и улучшения их механических свойств, а также для предотвращения повреждений на поверхности, вызванных полосами деформации. В [2] на примере поликристаллического алюминиево-магниевого сплава предложена классификация полос ПЛШ.

Установлено, что все типы полос ПЛШ демонстрируют нелинейную динамику [2].

Основной проблемой при изготовлении изделий из алюминиевых сплавов методом аддитивного производства является получение материала с механической прочностью, сопоставимой с прочностью материала, изготовленного традиционными способами изготовления [3]. В связи с этим важной задачей является подбор оптимальных режимов 3D-печати с целью получения более высоких эксплуатационных характеристик. Целью данной работы является исследование неоднородности пластического течения алюминиевого сплава АМг5, изготовленного по электронно-лучевой проволочной технологии.

Механические испытания образцов сплава АМг5 в форме двусторонней лопатки проводились на испытательной машине Walter+Bai AG серии LFM-125 при комнатной температуре со скоростью нагружения 0,2 мм/мин. Размеры рабочей части образцов, изготовленных из аддитивного сплава в продольном направлении к печати, составляли 10x1,3x40 мм³. Алюминиевый слиток АМг5 по электронно-лучевой проволочной аддитивной технологии (ЭЛАП) был получен на лабораторной электронно-лучевой аддитивной установке [3]. Наплавка осуществлялась сварочной проволокой толщиной 1,2 мм. Ускоряющее напряжение электронного пучка составляло 30кВ, ток пучка постепенно снижался в диапазоне 16-26 мА. Структура аддитивного Al-Mg сплава представляла собой сферические зерна и зерна вытянутой формы с размерами 50-150 мкм [3].

Механические испытания были дополнены цифровым анализом полей деформаций методом спекл-фотографии для наблюдения локализованных фронтов пластичности и количественной оценки их распределения во времени. Образец освещался полупроводниковым лазером и изображения регистрировались цифровой видеокамерой PointGray FL3-GE-50S с частотой 5 Гц. Хронограммы представляли информацию о скоростях и режимах движения фронтов Портевена-Ле-Шателье. В эксперименте использовался измерительный комплекс ALMEC-tv, работающий в режиме реального времени с разрешением по деформации 10⁻⁴ и частотой регистрации 50 Гц [4].

Для аддитивного изготовленного сплава АМг5 на стадии линейного деформационного упрочнения наблюдается непрерывное по длине образца движение полос ПЛШ А-типа (рис. 1а), а на стадии параболического деформационного упрочнения – характер движения полос ПЛШ меняется на С-тип, который соответствует случайному зарождению полос ПШЛ с длиной пробега 3-20 мм (рис. 1б). Скорости движения полос А-типа находятся в пределах $V = 1,4-2,1$ мм/с. При достижении общей деформации 12% для полос С-типа наблюдается V-образная траектория движения полос ПЛШ (рис. 1б). После термической обработки переход к формированию полос С-типа происходит на стадии линейного деформационного упрочнения и сохраняется вплоть до шейки разрушения. На стадии линейного деформационного упрочнения скорости движения полос ПЛШ $V = 1,7-3,1$ мм/с, а в дальнейшем при переходе к стадии параболического деформационного упрочнения постепенно снижаются до значений 0,6 мм/с и на стадии предразрушения $V = 0,5-0,6$ мм/с.



Рис.1. Участок диаграммы растяжения $\sigma(\epsilon)$ аддитивного изготовленного сплава АМг5 в исходном состоянии, совмещенный с хронограммой X-t движения полос ПЛШ, на стадии линейного деформационного упрочнения (а) и стадии параболического деформационного упрочнения (б)

Зависимость скорости распространения полос ПЛШ от общей деформации для аддитивно изготовленного сплава имеет экспоненциальный характер:

$$V = A \cdot \epsilon^{(-\epsilon/x)} + B \quad (1)$$

где значения констант уравнения для исходного материала (кривая 1 на рис. 2) $A=1,9$ мм/с, $B = 0,6$ мм/с, $x=5,1$, а для материала после термической обработки (кривая 2 на рис. 2) $A=3,6$ мм/с, $B = 0,6$ мм/с, $x=2,8$.

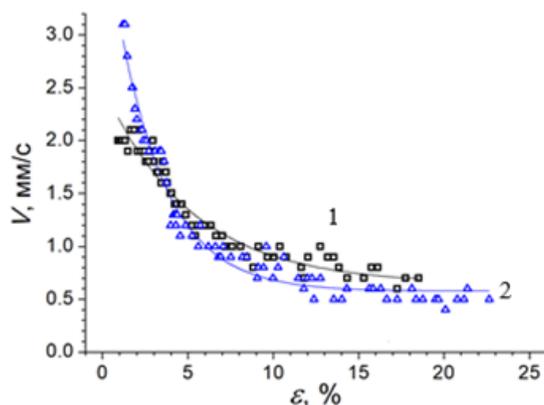


Рис.2. Зависимость скорости движения фронтов локализации пластической деформации от общей деформации для аддитивно изготовленного сплава АМг5: 1 – в исходном состоянии, 2 – после отжига

При растяжении образцов алюминиевого сплава АМг5, изготовленного аддитивным методом, наблюдается явление прерывистой текучести, при котором происходит зарождение и движение фронтов локализованной пластичности. Методом корреляции цифровых спекл-изображений проанализирована эволюция полос ПЛШ в процессе нагружения до момента разрушения. На стадии линейного деформационного упрочнения наблюдается движение полос ПЛШ А-типа, при переходе к параболической стадии тип движения сменяется на С. После термической обработки в аддитивном сплаве переход к случайному формированию полос С-типа происходит на стадии линейного деформационного упрочнения и сохраняется вплоть до разрушения. Скорости распространения полос ПЛШ в образцах, уменьшаются с ростом деформации.

1. Danilov V.I. et al. Autowave Description of the Lüders and Portevin–Le Chatelier Phenomena // Russ Phys J. 2022. Vol. 65, № 8. P. 1411–1418. DOI:10.1007/s11182-023-02784-9

2. Shibkov A.A. et al. Intermittent plasticity associated with the spatio-temporal dynamics of deformation bands during creep tests in an AlMg polycrystal // International Journal of Plasticity. 2016. Vol. 86. P. 37–55. DOI:10.1016/j.ijplas.2016.07.014

3. Utyaganova V.R. et al. Controlling the porosity using exponential decay heat input regimes during electron beam wire-feed additive manufacturing of Al-Mg alloy // Int J Adv Manuf Technol. 2020. Vol. 108, № 9. P. 2823–2838. DOI:10.1007/s00170-020-05539-9

4. Zuev L.B., Gorbatenko V.V., Pavlichev K.V. Elaboration of speckle photography techniques for plastic flow analyses // Measurement Science and Technology. 2010. Vol. 21, № 5. P. 1-5. DOI: 10.1088/0957-0233/21/5/054014.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0011. Авторы выражают благодарность сотрудникам Лаборатории локальной металлургии в аддитивных технологиях ИФПМ СО РАН за помощь в изготовлении материала исследований.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОТВЁРДОСТИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Nb-Al В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Ишков А.Д.¹, Осипов Д.А.^{1,2}

¹Национальный исследовательский томский государственный университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

ishkov_a_d@mail.ru

Изучено влияние продолжительности высокоэнергетической механической активации на микротвердость прекурсоров порошковой смеси Nb-Al.

Использована смесь порошков 3Nb (99,98 %, марки НБ1) и 0.88Al (98 %, марки ПА-4). Механическая активация проводилась в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в среде аргона. Продолжительность МА составляла от 1 до 20.5 мин. Микротвердость (HV) определяли методом Виккерса при нагрузке 0.5 Н и выдержке 15 секунд путем измерения на отдельных частицах порошка в эпоксидной смоле. Морфология частиц и характер распределения элементов исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Фазовый состав определён методом рентгеноструктурного анализа.

Выявлена стадийность изменения значений микротвердости прекурсоров с увеличением продолжительности обработки. Стадия I охватывает интервал от 1 до 2.5 мин активации и характеризуется наименьшим ($\Delta HV \approx 0.11$ ГПа) увеличением значений микротвердости. На стадии II

(от 2.5 до 3.5 мин) происходит её резкое увеличение на $\Delta HV \approx 2.49$ ГПа, в результате чего $HV = 4.19$ ГПа. На временном интервале от 3.5 до 10.5 мин МА (стадия III) происходит резкое замедление роста HV. По сравнению со стадией II, при большем временном интервале ΔHV составляет всего 0.67 ГПа. В свою очередь, наиболее продолжительная стадия IV (от 10.5 до 20.5 мин) характеризуется слабым приращением, $\Delta HV \approx 0.24$ ГПа.

На основе данных структурно-аналитических исследований сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено, что, во-первых, структурно-фазовое состояние на стадии II характеризуется интенсификацией процессов перемешивания исходных компонентов и формированием конгломератов из них. Во-вторых, обнаружено формирование упорядоченного соединения $AlNb_2$, объемная доля которого после 3.5 мин МА составляет $\sim 4\%$. В совокупности, указанные особенности структурно-фазовой трансформации способствуют резкому увеличению значений микротвердости на этой стадии.

Авторы выражают благодарность к.т.н. И.В. Смирнову, К.В. Гриняеву и д.ф.-м.н. И.А. Дитенбергу. Результаты получены с использованием оборудования ТМЦКП ТГУ. Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0008.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ДЕФОРМАЦИИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Куропятник А.М.^{1,2}, Балабанов С.В.²

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

²Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
artur.kuropiatnik@gmail.com

Аддитивное производство — одно из самых перспективных производственных направлений, поскольку позволяет создавать структуры сложной формы, которые трудно или невозможно получить с помощью классических методов производства [1]. Одна из самых распространенных технологий 3D-печати - FDM (англ. fused deposition modeling) технология, моделирование методом послойного наплавления). Данная технология позволяет получать изделия малыми партиями, не затрачивая значительных материальных затрат для наладки производственных цепей. Так как аддитивные технологии относительно новый вид производства, исследований по изучению физико-механических свойств напечатанных изделий невелико.

В данной работе исследовано влияние скорости деформации на физико-механические характеристики образцов, изготовленных по технологии FDM. Для исследования были напечатаны цилиндрические образцы с высотой $h=4$ мм и диаметром $D=15$ мм при 100% заполнении из PLA-пластика (полиэфир молочной (2-гидроксипропионовой) кислоты), и испытаны согласно ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) [2] со скоростью сжатия 1-150 мм/мин. Печать проводилась со скоростью 60 мм/мин при температуре экструзии 210°C и температуре стола 60°C на принтере artillery sidewinder x1. По полученным данным были построены деформационные кривые (рис.1а), а также была получена зависимость прочности от скорости деформации (рис.1б), по формуле 1 была посчитана скорость деформации, все полученные физико-механические характеристики приведены в табл.1.

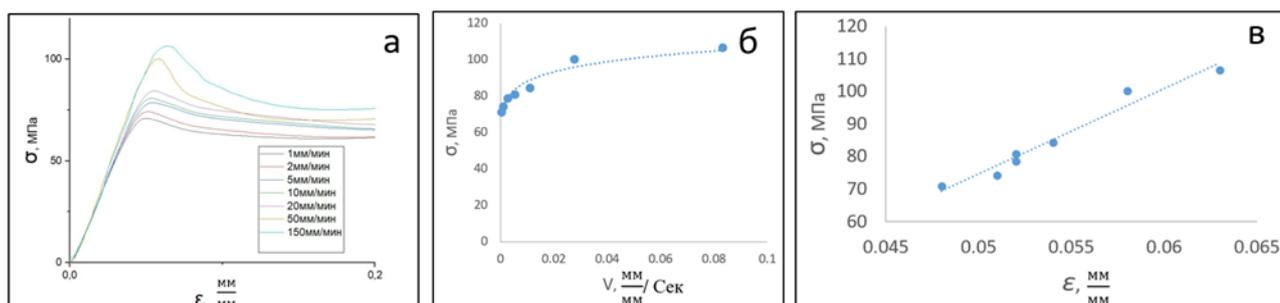


Рис.1. а) деформационные кривые сжатия б) зависимость прочности от скорости деформации в) зависимость прочности от относительной деформации

Скорость деформации- отношение изменения относительной деформации в единицу времени

$$V = \frac{d\varepsilon}{dt},$$

где ε -относительная деформация t -время, за которое произошло изменение.

Табл. 1. Механические свойства испытанных образцов

Скорость деформации $V \left(\frac{\text{мм}}{\text{мм}} / \text{Сек} \right)$	Прочность σ_b (МПа)	Относительная деформация при достижении предела прочности ε $\left(\frac{\text{мм}}{\text{мм}} \right)$	Модуль Юнга E (МПа)
0.00056	71.01	0.048	1870
0.00111	74.27	0.051	1956
0.00278	78.69	0.052	1855
0.00556	80.84	0.052	1877
0.01111	84.46	0.054	1883
0.02778	100.2	0.058	2057
0.08333	106.62	0.063	1978

В результате проведенных испытаний были определены пределы прочности σ_b образцов в зависимости от скорости деформации V . Показано, что предел прочности полимерного материала, полученного с применением аддитивных технологий, растет при увеличении скорости деформации (рис. 1а, б), в то же время модуль Юнга не зависит от деформации (табл.1.). Также по рис. 1в видно, что при увеличении скорости нагружения растет не только прочность, но и увеличивается деформация, при которой достигается прочность образца (величина первого пика).

Можно сделать вывод о том, что поведение полимерных материалов, выращенных на 3D-принтере близко к изделиям полученных традиционными методами, они также зависят от скорости деформации при нагружении в отличии от металлов и сплавов, у которых такой эффект не наблюдается. Особенности поведения полимерных материалов необходимо учитывать при проектировании различных механизмов и конструкций.

1. Dou, Hao & Ye, Wenguang & Zhang, Dinghua & Cheng, Yunyong & Tian, Yiran. (2021). Compression Performance with Different Build Orientation of Fused Filament Fabrication Polylactic Acid, Acrylonitrile Butadiene Styrene, and Polyether Ether Ketone. Journal of Materials Engineering and Performance. 31. 10.1007/s11665-021-06363-

2. ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002) Пластмассы. Метод испытания на сжатие

Исследование выполнено при поддержке гранта № 20-73-10171.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ GA И ЕГО СПЛАВОВ ДЛЯ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Маландина М.М., Фальчевская А.Ф., Филиппова Т.С.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

yatsuk@scamt-itmo.ru

Композиты для гибкой и носимой электроники должны обладать целым рядом свойств, обеспечивающих их функциональное применение. Важнейшими из этих характеристик являются гибкость и растяжимость, которые позволяют материалам легко адаптироваться к разнообразным формам и движениям тела пользователя. Это, в свою очередь, обеспечивает комфорт при длительном ношении. Еще одним критическим качеством является электропроводность. Чтобы гарантировать стабильную работу электронных компонентов, композиты должны иметь высокую электропроводность, что достигается за счет использования проводящих добавок, таких как углеродные нанотрубки или графен.

В текущем исследовании мы планируем изучить проводящие пасты для гибкой электроники, главным компонентом которых является эвтектический сплав GaIn. Для получения паст e-GaIn будут добавляться порошки германия, висмута, кремния и сурьмы в определенных соотношениях, поскольку свойства полученных паст напрямую зависят от используемых компонентов. Оценка растворимости одного металла в другом обычно основывается на правилах Юма-Розери, среди которых важны следующие условия:

1. Атомные радиусы растворенного вещества и растворителя не должны различаться более чем на 15%;

2. Кристаллические структуры обоих металлов схожи; оба элемента имеют одинаковую валентность, если валентность равна другой, элемент с более высокой валентностью с большей вероятностью будет растворим в элементах с более низкой валентностью;

3. Удачной комбинацией является то, когда оба элемента имеют одинаковую электроотрицательность [1].

Паста представляет собой одну из самых оптимальных консистенций для гибкой электроники. Как в лабораторных условиях, так и при масштабировании на производственный уровень, она может быть нанесена с помощью технологий 3D-печати, стемпинга и маски. Эти пасты обладают потенциалом не только как проводники в сенсорах, платах и гибких роботах, но и как устройства для накопления зарядов, энергии в батареях, аккумуляторах, конденсаторах и суперконденсаторах. Для увеличения емкости без потери механических свойств в пасты добавляются различные допанты, например, графен.

Проводящие пастообразные композиты способны открыть альтернативные возможности для развития гибкой и носимой электроники, сочетая функциональность и комфорт для пользователя, и рациональный подход производительность для создателя устройств на их основе.

1. Daeneke T., et al. Liquid metals: fundamentals and applications in chemistry // Chemical Society Reviews. 2018. Т. 47. №. 11. С. 4073-4111.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 24-23-00270).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

Назарова А.А.^{1,2}, Моногаров К.А.¹, Пронькин Д.К.¹, Пивкина А.Н.¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

nazarovaamina03@gmail.com

Одним из перспективных направлений в области формования энергоёмких материалов являются аддитивные технологии (АТ) [1]. В отличие от традиционных методов, применение АТ позволяет упростить процесс формования геометрически сложных изделий из энергетических композитов с развитой поверхностью горения. Энергетические композиты (например, смесевые твердые ракетные топлива) представляют из себя смесь порошкообразных энергоёмких материалов и полимерного связующего.

Внедрение АТ, в частности 3D-печати, в производство энергоёмких изделий затруднено рядом причин. Связующие, используемые в настоящее время в энергетических композитах, не могут быть напечатаны обычным методом послойного наплавления (FDM), поскольку в большинстве своём не являются достаточно термопластичными. Поэтому в настоящее время разрабатываются энергетические композиты на основе термопластичных эластомеров, таких как стирол-этилен-бутилен-стирольные каучук (SEBS) [2]. Помимо этого, энергетические материалы по своей природе опасны, из-за того, что, как правило, разлагаются при нагревании с выделением большого количества энергии. В то же время технология FDM предполагает нагрев с последующей экструзией расплавленного материала.

Для решения вышеуказанных проблем мы предлагаем использовать энергетический композитный материал, состоящий из термостойких окислителей перхлората аммония (ПХА) или перхлората калия (ПХК) в смеси с термопластичным полимером. Одним из самых популярных термопластичных материалов для 3D печати является полилактид (ПЛ), у которого достаточно низкая температура плавления ($T_m=173-178^{\circ}\text{C}$) [3], небольшая усадка при остывании, высокая адгезия к платформе принтера, высокая прочность и низкая токсичность [12]. В большом количестве публикаций рассматриваются композитные материалы на основе матрицы ПЛ, наполненной металлическими порошками, керамикой [13], для аэрокосмической и автомобильной промышленности.

В данной работе предложен двухстадийный процесс 3D-печати. На первой стадии изготавливаются гранулы энергетического композита с заданным составом. Для этого порошок окислителя вводится в раствор ПЛ в дихлорметане, затем суспензия высушивается при постоянном перемешивании до пастообразной консистенции и загружается в специально разработанную установку для получения гранул с размером 2-3 мм. На второй стадии производится печать образцов

на бытовом 3D принтере со специальной печатающей головкой, предназначенной для печати гранулами.

Для определения оптимальной концентрации окислителя предварительно проводился термодинамический расчет. Затем изготавливались энергетические композиты со стехиометрическим составом 25% ПЛ + 75% ПХА и 19% ПЛ + 81% ПХК. Для этих композитов с помощью термоанализатора STA 449 F3 (Netzsch) оценивалась термическая стабильность, а также, в бомбе постоянного давления, измерялась нормальная скорость горения на прессованных образцах.

Гранулы композита с оптимальным составом были использованы для печати специальных образцов для измерения скорости горения. В работе было рассмотрено 3 вида образцов: цилиндр с максимальным заполнением, цилиндр с одной стенкой и пористостью порядка 50%, пластина шириной 5 мм и толщиной равной диаметру сопла печатной головы (0.8 мм). Помимо этого, были напечатаны образцы в форме лопаток для измерения прочности на разрыв. Для этих испытаний использовалась разрывная машина Minimat 2000 (США).

Таким образом, в работе предложен способ печати методом послойного наплавления сложнопрофильных сгораемых элементов из энергетических композитов. Экспериментально подобраны значения безопасной температуры и скорости печати, а также определены скорости горения и прочность изделий из предложенных энергетических композитов.

1. Durban M.M. et al. Development and Characterization of 3D Printable Thermite Component Materials// Adv. Mater. Technol. 2018, 3, 1800120.

2. Wilkinson P.J., et al. Styrene-Ethylene/ Butylene-Styrene (SEBS) Block Copolymer Binder for Solid Propellants// Propellants Explos. Pyrotech. 2021, 46, 1-11.

3. Cuiffo M.A. et al. Impact of the Fused Deposition (FDM) Printing Process on Polylactic Acid (PLA) Chemistry and Structure// Appl. Sci. 2017. Т. 7(6). №. 579.

4. Gordeev E.G. et al. Widely accessible 3D printing technologies in chemistry, biochemistry and pharmaceuticals: applications, materials and prospects// Russian Chemical Reviews. 2020, 89 (12), 1507–1561.

5. Tymrak B.M. et al. Mechanical Properties of Components Fabricated with Open-Source 3-D Printers Under Realistic Environmental Conditions// Materials & Design. 2014, 58, 242–246.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФИДСТОКОВ НАПОЛНЕННЫХ БИМОДАЛЬНЫМ ПОРОШКОМ 316L

Рюмин Е.Е., Сагун А.И., Криницын М.Г., Лернер М.И.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

ryuminee@ispms.ru

Аддитивное производство (АП) – процесс изготовления деталей, основанный на создании физического объекта по электронной модели путем добавления материала «слой за слоем». Первые аддитивные системы производства работали главным образом с полимерными материалами, но на сегодняшний день номенклатура используемых материалов значительно увеличилась (композитные порошки с различными типами металлов и керамикой).

В настоящее время, разработаны десятки технологий АП, но одним из перспективных направлений является экструзионная аддитивная технология.

Следует помнить, что при печати изделий из металла, оператор неизбежно столкнется с выбором значений параметров печати. Этот выбор напрямую отражается на механические характеристики готового изделия, поэтому одним из важнейших параметров такого изделия, является его плотность. Поскольку технология 3D-печати подразумевает послойное выкладывание материала, между линиями заполнения неизбежно появляются несплошности, рисунок 1. Целью данного исследования является уменьшение таких дефектов, путем подбора параметров печати.

Существует ряд эмпирических подходов к определению оптимальных параметров экструзионной печати. В основном параметры задаются в специализированном ПО – слайсере. В настоящей работе использовался наиболее современный на сегодняшний момент слайсер – Orcaslicer, который позволяет провести ряд калибровочных сеансов печати, позволяющих выявить и оптимизировать параметры печати [1]. В работе рассматривался материал для экструзионной печати на основе стали 316L [2, 3].

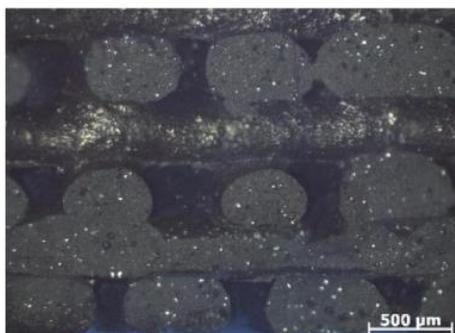


Рис. 1. Микрофотография разлома изделия

В данной работе были выбраны базовые параметры печати, такие как: температура печати, процент перекрытия, обдув модели, ширина экструзии и тип рисунка сплошного заполнения, таблица 1. Значения базовых параметров были определены путем подбора – критерием служило визуальное качество, отсутствие трещин и несплошностей.

Табл. 1. Базовые параметры печати

Параметр	Базовое значение
Температура печати, °С	140
Перекрытие, %	35
Обдув модели	Да
Ширина экструзии, мм	0,5
Тип рисунка заполнения	Монотонный

Чтобы проверить влияние параметров печати на механические характеристики были произведены испытания на изгиб (рисунок 2) распечатанных образцов с последовательной сменой параметров (таблица 2), а также эксперимент по выявлению зависимости объемного потока от температуры печати, по результатам которых, стало понятно, что необходимы дополнительные реологические исследования, которые помогут определить оптимальные температуру и скорость печати.

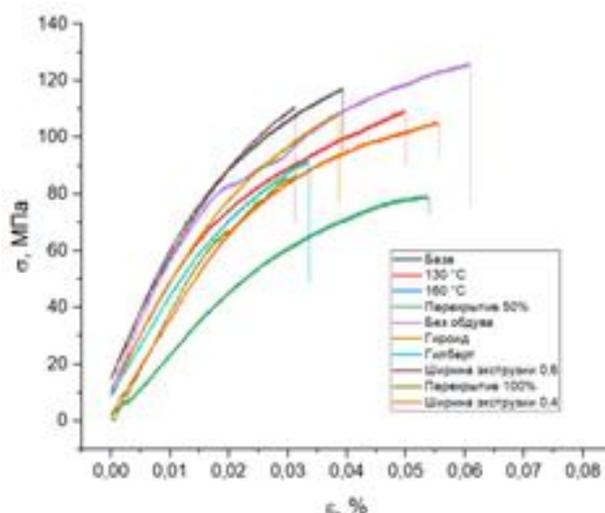


Рис. 2. Кривые нагружения образцов при испытании на изгиб

Табл. 2. Изменение базовых параметров

Параметр	-	+
Температура печати, °С	130	160
Перекрытие, %	50	100
Обдув модели	Нет	
Ширина экструзии, мм	0,6	0,4
Тип рисунка заполнения	Гироид	Кривая Гильберта

Проведенное исследование по выявлению зависимости объемного потока от температуры печати (рисунок 3), показало, что:

- От 140°С до 160°С значения объемного потока Q выходят на плато, после чего, происходит его снижение. Это связано с деструкцией полимера из-за высокой температуры
- Расчетная скорость сдвига находится в пределах 200 1/с

- Необходимы дополнительные исследования реологии

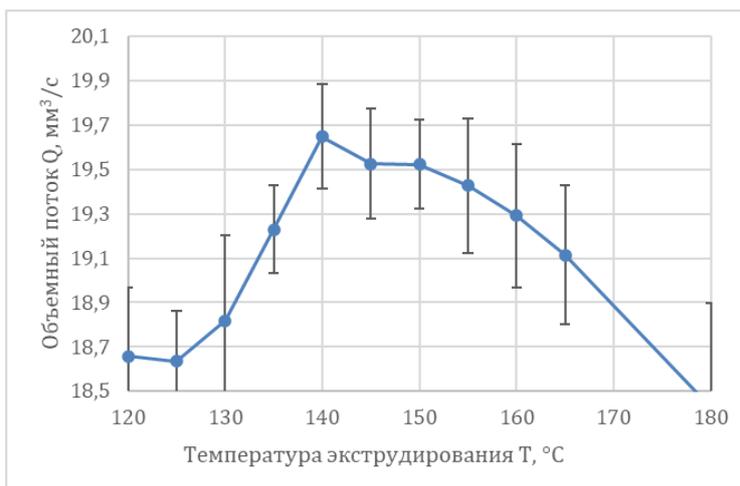


Рис. 3. График зависимости температуры экструдирования от объемного потока

1. Bhagat V. Experimental Investigations on Biodegradable Polymer Fabricated Using Extrusion-Based Additive Manufacturing // Int. Conf. on Prod. and Ind. Eng. Singapore, 2023. С. 137-145.
2. Quarto M., Carminati M., D'Urso G. Density and shrinkage evaluation of AISI 316L parts printed via FDM process // Mat. and Man. Proc. 2021. Т. 36. №. 13. С. 1535-1543.
3. Carminati M. A comprehensive analysis of AISI 316L samples printed via FDM: structural and mechanical characterization // Key Eng. Mat. 2022. Т. 926. С. 46-55.

Работа выполнена по Государственному заданию ИФПМ СО РАН, проект FWRW-2021-0007.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Самадов А.Р., Неупокоев А.И., Минич Я.А., Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
st088712@student.spbu.ru*

Для катализаторов на основе цеолитов большое значение имеет сорбционная емкость по отношению к исходным компонентам и продуктам реакции. Согласно принципу Сабатье сорбция исходных соединений должна быть существенно выше сорбции продуктов. Например, каталитическая активность катализаторов в реакциях превращения глицерина (дегидратации и карбоксилирования) будет зависеть от сорбции молекул глицерина и воды.

В данной работе мы представляем результаты нашего исследования сорбции глицерина и воды методами термического анализа (ТГ/ДСК десорбции, Netzsch STA 449 F1) и изотермической калориметрии сорбции (Setaram C80) для различных микропористых и мезопористых катализаторов на основе цеолита, модифицированных переходными металлами. Сравнительный анализ будет сосредоточен на роли топологии цеолита и вторичной пористости, как это было сделано в работе [1]. В качестве объектов исследования выступают серии катализаторов с различным типом структуры (морденит, ZSM-5, природный клиноптилолит) и различной пористостью, т.е. факторов, которые важны для увеличения кинетики реакции. Были применены различные стратегии введения мезопористости: (i) обработка микропористых цеолитов в щелочной среде для создания неупорядоченной вторичной пористости и (ii) пилларирование цеолитов с помощью SiO₂ [2]. Все образцы были охарактеризованы с точки зрения площади поверхности, объема пор и размера пор методами БЭТ и ВЖН.

В результате были получены сорбционная емкость и тепловой эффект сорбции как удельные величины по отношению к матрице цеолита, молекулам глицерина и воды. В качестве дополнительного результата термического анализа была оценена предпочтительная температура для реакций превращения глицерина.

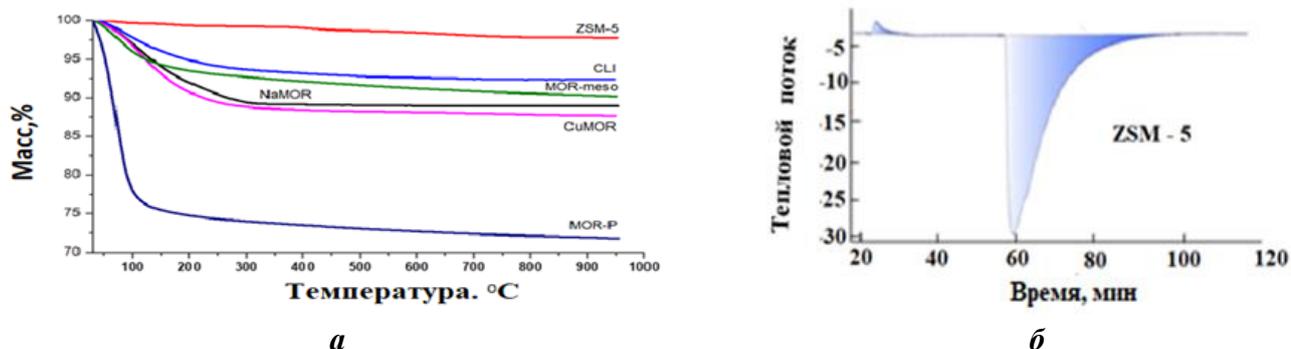


Рис. 1. Результаты термогравиметрии образцов различных цеолитов, выдержанных в водяном паре в процессе (а) и изотермической калориметрии для цеолита ZSM-5

1. Zvereva I. et al. A comparative analysis of natural zeolites from various Cuban and Mexican deposits: structure, composition, thermal properties and hierarchical porosity J Therm. Anal. Calorim, 2022. V.147. P. 6147-1659.

2. Shelyapina M.G. et al. Nanoconfined Water in Pillared Zeolites Probed by 1H Nuclear Magnetic Resonance. Int. J. Mol. Sci., 2023. V.24. Art.15898

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, Соглашение № 075-15-2023-611 от 30 августа 2023 г.

Автор выражает благодарность Научному Парку СПбГУ, д.х.н. М.Г.Шеляпиной и к.х.н. Ю.А.Ануфрикову за помощь в проведении исследований.

СТЕКЛОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СТЕКОЛ СТРОНЦИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА

Северенков И.А.¹, Алексеев М.К.¹, Зайчук Т.В.¹, Спиридонов Ю.А.²

¹АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Обнинск, Россия

²РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

info@technolya.ru

Стеклокристаллические материалы, полученные из трёхкомпонентных кристаллизующихся стекол, содержащих в своем составе соединения щелочных и щелочноземельных металлов, широко применяют в качестве конструкционных материалов, обладающих высокой прочностью, низкими значениями диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а также близкой к нулевой открытой пористостью. Особый интерес представляет стеклокерамический материал, получаемый из кристаллизующихся стекол стронцийалюмосиликатного состава, поскольку уникальность комплекса свойств открывает возможности его применения в качестве конструкционного для разных изделий авиационной техники [1].

В настоящей работе рассмотрено влияние состава стронцийалюмосиликатных стекол на физико-механические свойства стеклокерамического материала, полученного из порошков методом полусухого прессования, с водопоглощением не более 0,1 % и низкой пористостью.

Ранее нами были разработаны и синтезированы стекла, в системе SrO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂, содержащее в качестве модифицирующих добавок 1 % CaF₂ (условное обозначение состава стекла 1С), 1 % CaF₂ + 1 % ZnO (1С1Z) и 2 % CaF₂ + 1 % ZnO (2С1Z) [2]. Которые послужили сырьем для синтеза стеклокерамического материала, полученного методом полусухого формования.

Пресс-порошок для формования заготовок образцов готовили путем смешивания порошка стекла со связующим-пластификатором в количестве 6,0 мас. % массы стекла. В качестве связующего 2,0 %-ный раствор натурального каучука в бензине. Заготовки образцов формовали одноосным полусухим прессованием в металлических пресс-формах на гидравлическом прессе под давлением 20 – 140 МПа.

Для термообработки экспериментальных образцов был выбран следующий режим: температуру первой ступени T₁ приняли равной 760 °С, а второй T₂ 1375 °С. Продолжительность выдержки при T₁ составляла 1 ч, а при T₂ 5 ч; скорость нагрева 100 °С/ч.

По данным РФА основной кристаллической фазой полученного материала является стронциевый анортит SrAl₂Si₂O₈ моноклинной модификации. В небольших количествах идентифицированы рутил TiO₂ тетрагональной модификации и тиалит Al₂TiO₅ орторомбической модификации; имеется аморфная фаза.

Основные механические, тепловые и диэлектрические свойства стеклокерамических материалов приведены в табл. 1. Результаты исследований показали, что применение модифицирующей добавки позволило не только снизить температуру варки стекол и температуры кристаллизации основных фаз, но и получить методом полусухого прессования стеклокерамические материалы, обладающие высоким уровнем свойств.

Видно, что химическая природа примененных добавок не влияет на величину ТКЛР, но при этом несколько увеличивается прочность материала, содержащего добавки 1 % CaF₂ + 1 % ZnO.

В интервале 20 – 1000 °С диэлектрические потери полученных материалов увеличиваются от 0,0013 до 0,0106 – 0,0128, а примененные модифицирующие добавки не оказали значительного влияния на данный показатель. Достигнутый уровень диэлектрических потерь при высоких температурах является положительным результатом, важным для обеспечения необходимых характеристик источника и приемника радиоизлучения. В то же время, можно наблюдать, что с увеличением процентного содержания CaF₂ в экспериментальных составах, несколько увеличивается высокотемпературный показатель диэлектрической проницаемости, с 8,40 для состава 1С, до 8,68 для состава 2С1Z. Предположительно такая закономерность влияния добавок на диэлектрические свойства может быть связана с различным соотношением основных кристаллических фаз в материале.

Табл. 1. Механические, тепловые и диэлектрические свойства стеклокерамических материалов

Показатель	Стеклокерамика (стекло с добавками)		
	1С	1С1Z	2С1Z
Относительная плотность, %	97,0	98,0	97,0
Предел прочности при статическом изгибе $\sigma_{изг}$, МПа	123	132	126
Микротвердость HV, МПа	7800	7410	7810
Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	2,6	2,8	2,5
ТКЛР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹ , в интервале 20-900 °С	48	49	48
Диэлектрическая проницаемость ϵ в интервале 20-1000 °С при частоте $f = 10^{10}$ Гц	8,15-8,40	8,15-8,45	8,41-8,68
Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ в интервале 20-1000 °С при частоте $f = 10^{10}$ Гц	0,0013-0,0106	0,0015-0,0128	0,0015-0,0128

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33.

2. Северенков И.А. и др. Стеклообразование и кристаллизация стекол стронцийалюмосиликатной системы: влияние модифицирующих добавок на варочные и кристаллизационные свойства // Стекло и керамика. 2021. № 7. С. 3–8.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ BaSO₄ МЕТОДОМ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКОЙ 3D-ПЕЧАТИ

Сергеев А.М.^{1,2}, Ермакова Л.В.¹, Соколов П.С.¹

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия,

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
sergeevall1@yandex.ru

Сульфат бария, легированный ионами редкоземельных и переходных металлов, представляет интерес в качестве дозиметрического и люминесцентного материала [1] для применения в радиотерапии рака и радиационной биологии. В литературе также упоминается термостабильность микроволновых диэлектрических характеристик плотной керамики на основе BaSO₄ [2]. Это может быть перспективно для создания антенн сложной формы, что возможно достичь с помощью методов трехмерной печати, например, стереолитографии [3]. В этой технологии процесс представляет собой послойную полимеризацию фоточувствительной суспензии под воздействием УФ-света. Стереолитография позволяет получать изделия маленьких размеров и сложных геометрических форм с высоким разрешением [4].

Используемые в работе составы суспензий включали порошок BaSO₄ (ABCR), 1,6-гександиол диакрилат (Sigma-Aldrich), краситель Sudan R, коммерческий дисперсант (полиэфир фосфорной кислоты) и УФ фотоинициатор.

С использованием реометра Physica MCR-52 (Anton Paar, Австрия) проводили измерение реологических характеристик суспензий в интервале скоростей сдвига от 1 до 200 с⁻¹ в геометрии “плоскость-плоскость” при температуре 20°C.

Полученные зависимости относительной вязкости суспензий от их наполнения аппроксимировали уравнением Кригера-Догерти [5] (рисунок 1).

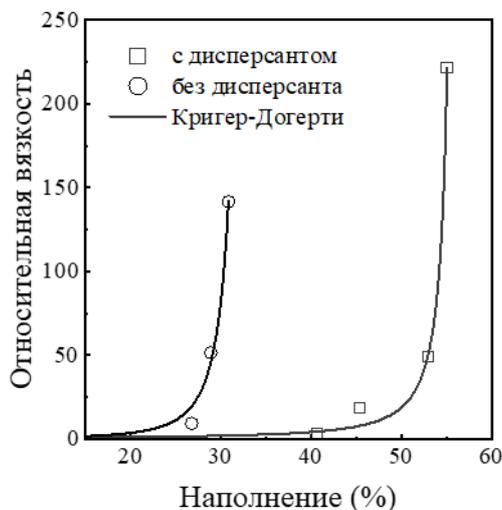


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости суспензий от их наполнения

В составах без дисперсанта удалось достичь наполнение в ~33 об.% порошка в то время, как добавление диспергирующей добавки позволило увеличить его до ~55 об.%.

В результате 3D-печати были получены образцы в виде планарных структур (рисунок 2а), которые были спечены в инертной атмосфере при 850°C для получения керамики (рисунок 2б).

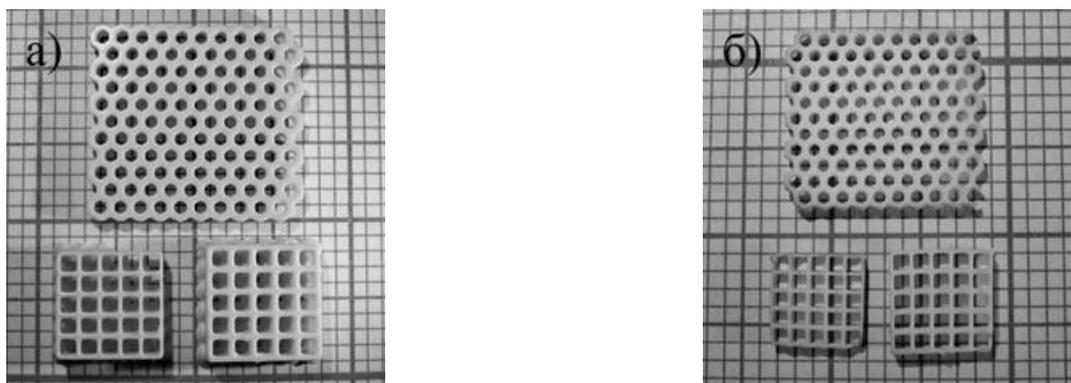


Рис. 2. Композиты, полученные на основе суспензии с наполнением 45 об.%. до (а) и после (б) спекания

Большая модель имеет толщину стенки и диаметр отверстия 400 мкм и 750 мкм соответственно. Ячейки других объектов имеют размер 1,04x1,04 мм, но с толщиной стенки 160 мкм и 240 мкм. Напечатанные образцы не имели видимых дефектов, были прочными и гибкими. Не наблюдалось расслоений и паразитной засветки. Спеченная керамика была хрупкой и немного деформированной. Линейная усадка составила ~15%.

1. Salah N., Habib S.S., Khan Z.H. et al. Nanoparticles of BaSO₄: Eu for heavy-dose measurements // Journal of Luminescence. 2009. V. 129. №. 3. P. 192-196.
2. Jia Y.Q., Luo W.K., Li L. et al. MSO₄ (M= Ca, Sr, Ba) microwave dielectric ceramics with low dielectric constant // Journal of the American Ceramic Society. 2023. V. 106. №. 2. P. 1250-1259.
3. Jenkel K.D., Sánchez-Pastor J., Baloochian M.M. et al. Effect of sintering temperature on the dielectric properties of 3D-printed alumina (Al₂O₃) in the W-band // Journal of the American Ceramic Society. 2024. V. 107. №. 4. P. 2494-2503.
4. Chen Z., Li Z., Li J. et al. 3D printing of ceramics: A review // Journal of the European Ceramic Society. 2019. V. 39. №. 4. P. 661-687.
5. Krieger I.M., Dougherty T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres // Trans. Soc. Rheol. 1959. V. 3. №. 1. P. 137-152.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт». Аналитические исследования выполнены с использованием научного оборудования ЦКП «Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт».

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ЛИТЬЕВЫХ ШЛИКЕРОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОЙ ЭКСТРУЗИИ

Солдатов А.А.

*Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ – ИХС, Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия
artemysold@gmail.com*

Применение аддитивных технологий, как альтернативного метода формообразования керамических изделий, перспективно для быстрого прототипирования, сокращения цикла подготовки производства изделий и изготовления полноценных конструкционных деталей и элементов. Однако, крайне высокая температура плавления керамических материалов не позволяет моделировать изделия из расплава, как это делается при работе с полимерными материалами.

Одним из методов решения данной проблемы является использование в 3D печати широкораспространённых легкоплавких керамических шликеров на основе воск-парафиновой смеси. Особенность воско-парафиновых шликеров заключается в их возможности сохранять форму при комнатной температуре, и плавиться при достижении относительно небольших температур (около 60°C). Это позволяет сформировать геометрию изделия методом 3D печати, получив сырец (рис. 1), при этом достигнув конечных механических характеристик при помощи традиционных методов постобработки – сушки, спекания.



Рис 1. Экспериментальный образец печати (сырец)

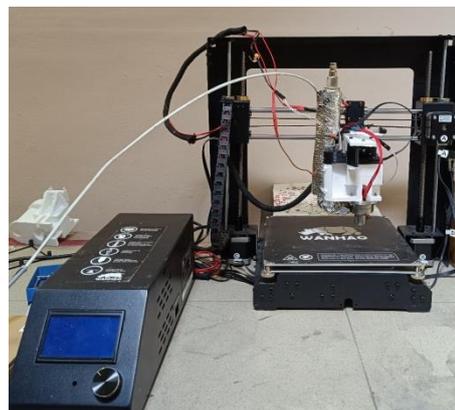


Рис 2. Модель керамического 3D принтера

На основе данного метода был разработан экспериментальный 3D принтер (рис. 2), принцип работы которого заключается в послойном равномерном нанесении воско-парафинового керамического шликера методом экструзии с механическим шнековым дозированием в точке формирования изделия. Загруженный в резервуар воско-парафиновый керамический шликер нагревается до температуры плавления, после чего под давлением подаётся в дозирующий шнековый модуль, равномерно поступая в область формирования изделия.

Точность и скорость печати регулируется посредством изменения: диаметра сопла, величины давления и скорости вращения дозирующего шнека.

Исследование выполнено в рамках государственного задания 1023033000085-7-1.4.3.

ПРОЕКЦИОННАЯ СТЕРЕОЛИТОГРАФИЧЕСКАЯ 3D ПЕЧАТЬ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКИ: РАЗРАБОТКА РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО И СПЕКАНИЯ

Темиргалиев А.И., Верхошанский Я.Ю., Ткачев Д.А.

*Национальный исследовательский томский государственный университет, Томск, Россия
temirgaliev1al@yandex.ru*

Одним из важных этапов при подготовке керамических изделий, полученных методом стереолитографической 3D печати, является отжиг и спекание. Для предотвращения возникновения дефектов во время отжига и спекания требуется разработка термического режима удаления связующего для каждого состава. В предыдущей работе [1] исследовалось влияние массового

содержания керамического наполнителя и методов подготовки фотоотверждаемых суспензий на основе керамического порошка марки ВК95-1 на глубину полимеризации слоя и динамическую вязкость получаемых составов. Целью работы является анализ режимов отжига и спекания для выявления температурных участков, влияющих на возникновение дефектов.

Образцы цилиндрической формы для проведения отжига и спекания были получены методом стереолитографической 3D печати.

Для проведения термогравиметрического анализа использовался синхронный термический анализатор STA 449 F1 Jupiter, исследования проводились в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 10°C/мин.

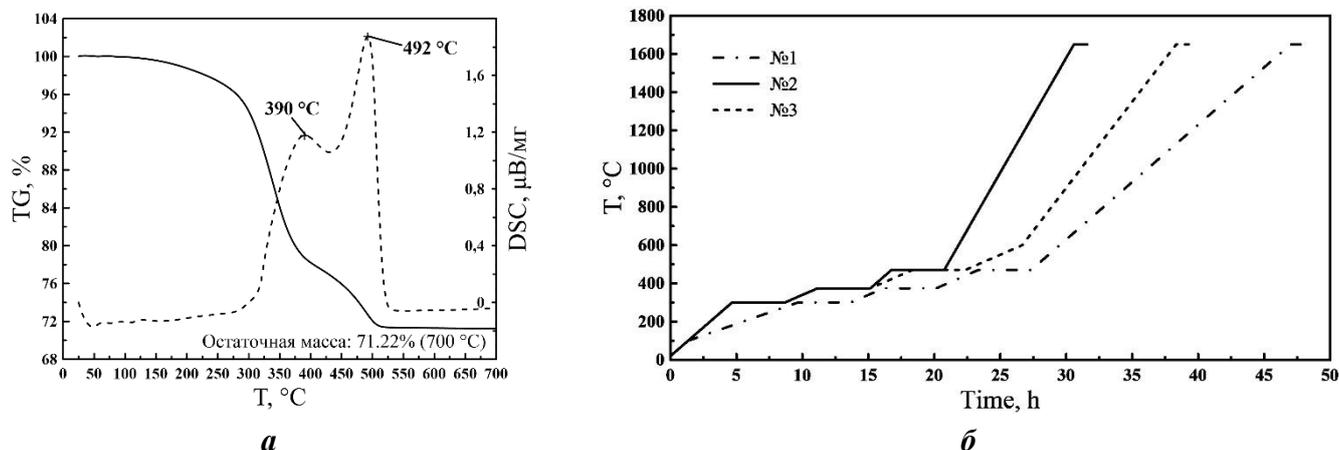


Рис. 1. Результаты ТГ/ДСК анализа (а) и предложенные экспериментальные режимы отжига и спекания (б)

На рисунке 1а представлены результаты ТГ/ДСК анализа смеси, состоящей из 70 масс. % керамического порошка марки ВК95-1, модифицированного путем добавления 3 масс. % диспергатора частиц DISPERBYK-111 и 30 масс. % фотоотверждаемого полимера [1]. Рисунок 1б описывает алгоритмы трех режимов отжига и спекания: режим №1 характеризуется медленным ростом температуры на участке 20-300°C, в режиме №2 скорость роста увеличена на участке 375-470°C, в режиме №3 присутствует дополнительная точка на 600°C. Экспериментальные режимы описаны в таблице 1.

Табл. 1 Экспериментальные режимы отжига и спекания

T, °C	Режим №1		Режим №2		Режим №3	
	$\Delta T, ^\circ C/min$	t_{hold}, min	$\Delta T, ^\circ C/min$	t_{hold}, min	$\Delta T, ^\circ C/min$	t_{hold}, min
300	0,4	240	1	240	1	240
375	0,5	240	0,5	240	0,5	240
470	0,5	240	1	240	0,5	240
600	-	-	-	-	0,5	-
1650	1	60	2	60	1,5	60
25	-4	-	-4	-	-4	-

На рисунке 2 видно, что образцы, полученные при режимах №2 и №3 имеют дефекты в виде отслоений, тогда как при использовании режима №1 дефектов структуры при визуальном осмотре не наблюдается. Исходя из этого можно сделать вывод, что для получения бездефектных образцов одним из важнейших этапов нагрева является участок 20-300 °C.

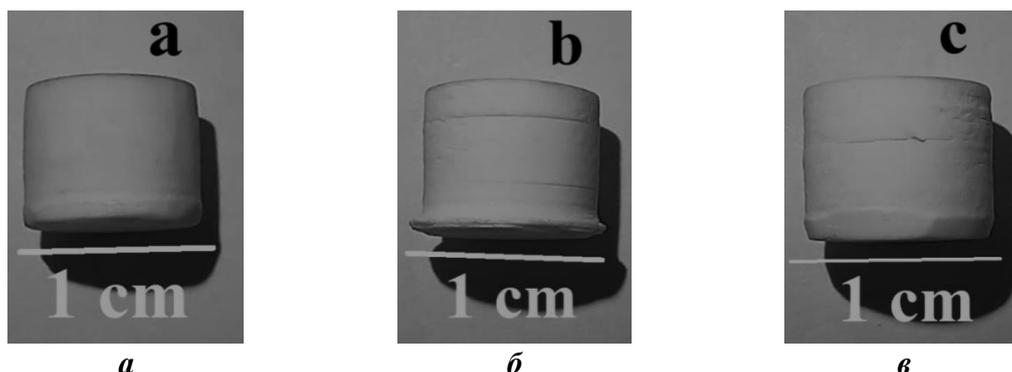


Рис. 2 Детали цилиндрической формы, полученные при спекании по трем экспериментальным режимам (а – режим №1, б – режим №2, в – режим №3)

В результате исследования были получены спеченные образцы из алюмооксидной керамики, предварительно изготовленные методом стереолитографии. Образцы, спеченные по варьируемым температурным алгоритмам, показали разную степень дефектности структуры. Установлено, что начальный участок роста температуры (до 300 °С) является наиболее влияющим на образование дефектов фактором в связи с резким выходом продуктов сгорания фотополимеров из образца. Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

1. Темиргалиев А.И., Верхошанский Я.Ю., Ткачев Д.А. Разработка и исследование фотоотверждаемых суспензий на основе Al_2O_3 // Сборник тезисов конференции Перспективы Развития Фундаментальных Наук. № 2. 2024. С. 248-250.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРИЕНТАЦИИ 3D-ПЕЧАТИ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАН-АКРИЛАТНЫХ КОМПОЗИТОВ, НАПОЛНЕННЫХ МАЛОСЛОЙНЫМ ГРАФЕНОМ

Титова С.И.^{1,2}, Возняковский А.А.²

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

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
sofia.titova@internet.ru

Аддитивными технологиями могут быть напечатаны полимерные изделия в горизонтальной и вертикальной ориентациях, а так и под углом [1]. Ориентация 3D-печати вызывает анизотропию свойств у одинаковых изделий из-за различий в количестве, площади и ориентации слоев. Исходя из этого выбор ориентации полимерной 3D-печати является одним из ключевых моментов для получения желаемых свойств изделия.

Самым быстрым методом полимерной 3D-печати является метод цифровой обработки светом – Digital Light Processing (DLP), который основан на послойном отверждении фотополимерной смолы (ФС) под воздействие УФ-света. Этот метод, по сравнению с другими методами 3D печати, обладает рядом преимуществ: быстрота изготовления, возможность печати нескольких изделий одновременно, высокое разрешение 3D-печати и гладкая поверхность изделий [2]. Однако изделия, напечатанные из ФС, обладают низкими механическими характеристиками из-за чего их применение в приборостроении ограничено. Наиболее перспективным методом решения этой проблемы является использование в качестве наполнителей графеновых наноструктур (ГНС) по причине их рекордных характеристик, которые позволяют создавать полимерные композиты с улучшенными характеристиками по сравнению с исходными полимерами [3]. Исследователи в статье [1] предполагают, что во время DLP-печати все частицы ГНС располагаются поверхностью к печатному столу; расположение ГНС в образцах можно контролировать с помощью ориентации 3D-печати.

Таким образом, выбор ориентации 3D-печати может повлиять на расположение частиц ГНС в полимерных изделиях, изготовленных DLP-методом, и, следовательно, повлиять на свойства конечного продукта.

Целью работы являлось исследование влияния ориентации 3D-печати на прочностные и термические свойства полиуретан-акрилатных композитов, наполненных малослойным графеном и изготовленных DLP-методом.

Объектом исследования являлся полиуретан-акрилатный композит, изготовленный из коммерческой ФС (Anycubic Standard Resin Clear, Китай), модифицированной малослойным графеном (МГ, не более 5 слоев, ISO/TS 80004-13:2024) со средним размером частиц 0,3 мкм. МГ был получен в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из глюкозы и окислителя нитрата аммония в соотношении 1:1 [4]. Модифицирование ФС проводили путем диспергирования МГ в нагретой до 50 °С ФС при постоянном перемешивании и УЗ-обработки (22 кГц) в течение 60 мин до получения стабильной суспензии. Концентрация МГ составляла от 0,1 до 0,5 масс. %, что соответствовало от 0,19 до 0,95 об. %. Полученную стабильную, охлажденную до комнатной температуры, суспензию, использовали в качестве исходного сырья для изготовления образцов необходимого размера для измерений. Печать изделий проводилась на DLP-принтере Anycubic Photon Mono M5S (Китай). Настройки 3D-печати: длина волны отверждения 405 нм, толщина слоя засветки 50 мкм, время засветки слоя 3,2 с, горизонтальная (вдоль XY) и вертикальная (вдоль XZ) ориентации

3D-печати изделий. Образцы после 3D-печати подвергали постобработке в УФ-камере (405 нм, 60 Вт) в течение 60 мин.

Образцы после постобработки в УФ-камере были исследованы методами прочности на изгиб и ДСК. Измерения прочности на изгиб проводили на гидравлическом прессе ПМ-МГ4 (РФ) по ГОСТ 4648-2014. Исследования методом ДСК проводили с помощью прибора ВК-DSC300L (Китай) в диапазоне температур от 25 °С до 300 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин по ISO 11357-5:2013. Некоторые результаты измерений представлены на рис. 1.

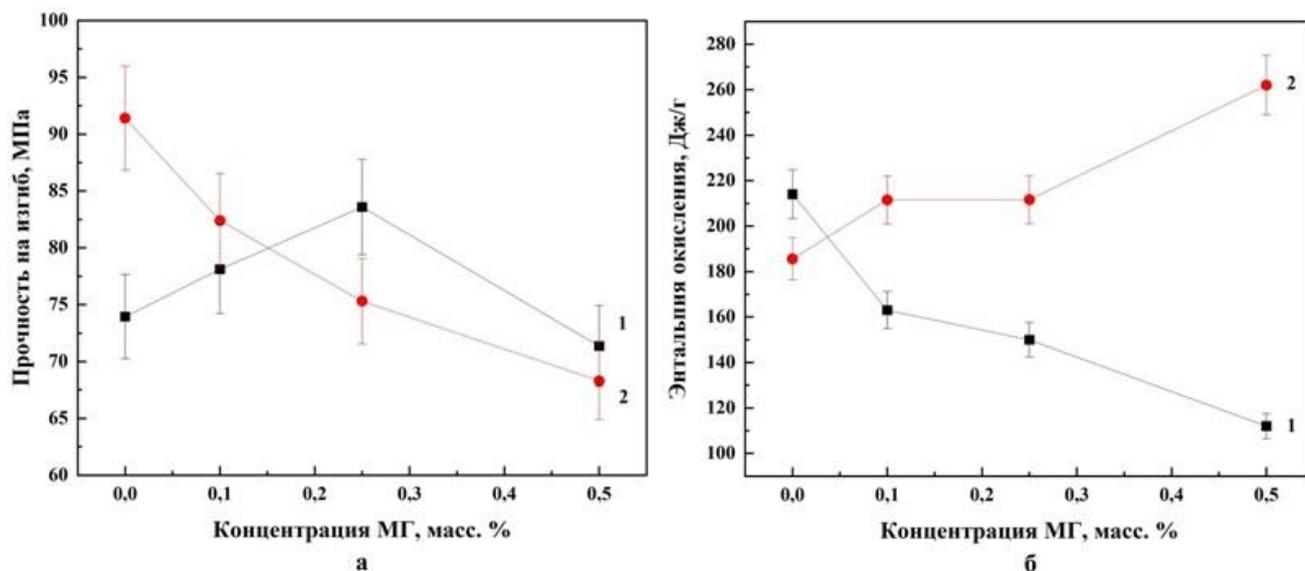


Рис. 1. Графики зависимостей свойств прочности на изгиб (а) и энтальпии окисления (б) полимерного композита от концентрации малослойного графена 1 – вертикальная ориентация 3D-печати; 2 – горизонтальная ориентация 3D-печати

В ходе исследования была подтверждена анизотропия прочностных и термических свойств исходных полимерных изделий (концентрация МГ 0 масс. %), напечатанных в вертикальной и горизонтальной ориентациях.

В результате измерений было показано, что введение МГ оказывает различное влияние на свойства полимерных изделий, напечатанных в вертикальной и горизонтальной ориентациях. В вертикальной ориентации 3D-печати при содержании МГ 0,25 масс. % прочность на изгиб образца увеличивается на 13% (после постобработки) и 44% (без постобработки), а энтальпия окисления уменьшается на 48% по сравнению с исходным полимером. В горизонтальной ориентации при концентрации МГ 0,25 масс. % прочность на изгиб практически не изменяется без проведения постобработки, тогда как после проведения постобработки прочность на изгиб уменьшается на 18%, а энтальпия окисления возрастает на 41%.

Таким образом, вертикальная ориентация 3D-печати способствует повышению прочности на изгиб и препятствует окислению полиуретан-акрилатного композита, наполненного МГ. Предполагается, что в вертикальной ориентации 3D-печати частицы МГ меньше затрудняют фотополимеризацию напечатанных изделий из-за их определенного расположения в полимерной матрице.

Правильный выбор ориентации 3D-печати может улучшить механические и термические свойства, способствуя более эффективному применению напечатанных изделий.

1. Hanon M.M. et al. Tribological characteristics of digital light processing (DLP) 3D printed graphene/resin composite: Influence of graphene presence and process settings // *Materials & Design*. 2022. V. 218. ID 110718.
2. Blanco I. The Use of Composite Materials in 3D Printing // *J. Compos. Sci.* 2020. V. 4. № 2. ID 42.
3. Ponnamma D. et al. Recent progress and multifunctional applications of 3D printed graphene nanocomposites // *Composites Part B: Engineering*. 2021. V. 204. ID 108493.
4. Voznyakovskii A. et al. New Way of Synthesis of Few-Layer Graphene Nanosheets by the Self Propagating High-Temperature Synthesis Method from Biopolymers // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. №. 4. ID 657.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 23-79-10254).

3D-ПЕЧАТЬ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

Турченко М.В., Лебедева Ю.Е., Бутузов А.В., Чайникова А.С., Светогоров К.И., Серкова Е.А.,
Мазалов П.Б., Неруш С.В.

НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, Москва, Россия
lab13@viam.ru

В настоящее время одним из самых перспективных и активно развивающихся направлений современной промышленности, в том числе для изготовления конструкционных керамических материалов, являются аддитивные технологии (АТ). К основным преимуществам аддитивных технологий (АТ) относят возможность получения деталей сложной конфигурации из керамических материалов. При использовании АТ сокращается цикл получения керамических изделий, поскольку сокращается трудоемкость операций механической обработки и нет необходимости в изготовлении сложной технологической оснастки. АТ позволили существенно повысить технологические возможности производства благодаря оперативному внесению изменений в конструкцию при создании новой продукции, и возможности изготовления геометрически сложных деталей, которые трудно или невозможно получить традиционными методами [1-4].

Одним из перспективных методов АТ является технология лазерной стереолитографии. Лазерная стереолитография – это один из методов непрямого аддитивного производства, используемый для формирования керамических заготовок с полимерным связующим и обеспечивающий высокое разрешение и свободу печати.

В данной работе исследование направлено на изучение свойств керамических образцов, полученных методом стереолитографии из керамических паст.

Разработана высоконаполненная высокорезактивная керамическая паста и получена керамика из нее методом лазерной стереолитографии (СЛА). Разработанный состав фотоотверждаемого полимерного связующего и комплексных добавок для керамической пасты на основе оксида алюминия обеспечивает высокую степень наполнения пасты – более 80%, что позволяет получать методом лазерной стереолитографии высокоплотные сложнопрофильные изделия, характеризующиеся свойствами на уровне лучших аналогов конструкционного назначения, получаемых традиционными методами: плотность 3,6-3,9 г/см³, прочность при изгибе ≥ 300 МПа.

В НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ организован участок полного цикла получения керамики методом лазерной стереолитографии. Ведутся работы по созданию высоконаполненных паст на основе оксида циркония и карбида кремния. На рисунке 1 представлены примеры изделий, полученных методом лазерной стереолитографии из высокоплотной керамики оксида алюминия. На рисунке 2 представлена структура получаемой керамики. Из рисунка видно, что керамика характеризуется мелкозернистой низкопористой структурой, которая обеспечивает ее высокие механические характеристики.



Рис. 1. Примеры изделий из керамики на основе оксида алюминия, полученных методом лазерной стереолитографии из пасты разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

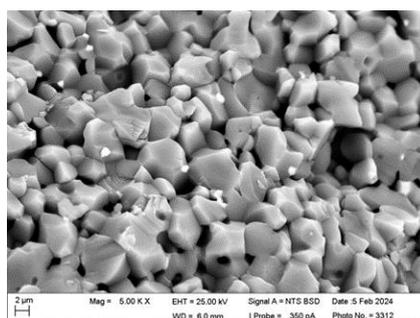


Рис. 2. Микроструктура керамики на основе оксида алюминия, полученной методом лазерной стереолитографии из пасты разработки НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ

В таблице 1 представлено сравнение свойств алюмооксидной керамики, полученной из импортной и отечественной керамической пасты методом стереолитографии.

Табл. 1. Сравнение свойств алюмооксидной керамики, полученной из импортной и отечественной керамической пасты методом стереолитографии

Свойство	Единица измерения	Результаты испытаний	
		Образцы из отечественной пасты Al ₂ O ₃	Образцы из импортной пасты Al ₂ O ₃
Плотность	г/см ³	3,6-3,9	3,7-3,9
Прочность при изгибе	МПа	233-313	275-350
ТКЛР	× 10 ⁻⁶ К ⁻¹	8,47	8,39
Твердость	ГПа	15,3	15,8
Трещиностойкость	МПа·м ^{1/2}	5,9	5,3

1. Глазунов В. С., Черепанова М. В. Применение аддитивных технологий в производстве керамических изделий // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2018. №. 4. С. 174-187.

2. Рогова А. Н. и др. Перспективность использования аддитивных методов в технологии производства керамических материалов // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. №. 5 (228). С. 83-85.

3. Черепанова М. В., Сквородников П. В., Хазеев А. А. Применение аддитивных технологий в производстве керамических изделий сложных форм // Научный альманах. 2018. №. 10-2. С. 73-76.

4. Киселев М. М. и др. Опыт практического применения аддитивных технологий в производстве керамических изделий // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. №. 3 (184). С. 46-48.

АДДИТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ

Усов Д.А., Мезенцев С.И., Кутузова Н.В.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
usov.da@edu.spbstu.ru*

В Индустрии 4.0 широкое применение получило такое понятие, как «аддитивные технологии». Одной из таких технологий, стимулирующих развитие производственной отрасли, является 3D-печать. Она представляет собой прогрессивный подход в современной промышленной революции к изготовлению изделий. Реализующими инструментами данной технологии являются 3D-принтеры. Метод послойного наплавления, вложенный в концепцию работы станка с числовым программным управлением, обеспечивает гибкость проектирования геометрии и свойств поверхности будущей детали, что особенно важно для компонентов сложной структуры теплообменников.

Создание теплообменников с использованием 3D-печати позволяет создавать гироидные поверхности, что значительно повышает эффективность теплопередачи (Dong Z. & Zhao X., 2021). Такой подход обеспечивает устойчивость производственного процесса и высокое качество продукта по сравнению с традиционными методами. В свою очередь, для создания данных условий требуется тщательная настройка параметров печати, таких как: температура, величины и скорости подачи и др.

Регенеративный теплообменник – это устройство, способное аккумулировать тепловую энергию. В опорной части принципа работы лежит процесс регенерации, основанный на двух циклах в связанной системе «воздух + тепло» при режимах отдачи и получения тепла в процессе притока и вытяжки воздуха. Данный теплообменник обрел широкую популярность в вентиляционных рекуперативных системах при необходимости теплообмена между рабочими средами.

В исследуемой работе рассматривалась сложная структура поверхности теплообменника, которая описывается аппроксимируемым уравнением:

$$\sin(x) \cos(y) + \sin(y) \cos(z) + \sin(z) \cos(x) = 0.$$

Основной задачей внедрения математического выражения в физический продукт является скрупулёзный предварительный калибровочный процесс параметров печати 3D-принтера,

влияющий на конечные качество и временные затраты.

В качестве экспериментального обоснования эффективности целью было исследование влияния геометрических параметров представленной поверхности на коэффициент теплоутилизации (регенерации тепла). Варьируемыми величинами являлись высота и размер ячейки теплообменной насадки.

В ходе проведённых экспериментальных исследований были получены следующие результаты:

- сложная структура поверхности теплообменника показала свою эффективность;
- с увеличением длины теплообменной насадки в 2.5 раза увеличивается коэффициент теплоутилизации на 57.4 %;
- с уменьшением размера ячейки теплообменной насадки в 2 раза увеличивается коэффициент теплоутилизации на 62.9 %.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ

Эльшербин С.М.Э., Аль-Камали М.Ф.С.Х., Бойко А.А.

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Гомель, Беларусь
boiko@gstu.by*

В современных научных исследованиях значительное внимание уделяется разработке керамических материалов с высокой эффективностью фильтрации воды, загрязненной нефтепродуктами. Ключевым показателем, позволяющим оценить фильтрационные свойства таких материалов, является объем дисперсионной среды, который может быть отфильтрован за определенный промежуток времени при пропускании водного раствора с примесью нефти через керамический фильтр с ограниченной поверхностью. Для достижения оптимальных фильтрационных характеристик исследователи стремятся создать керамические материалы с пористой структурой и поверхностью, обеспечивающими эффективное задержание и удаление нефтепродуктов из воды. Особое внимание уделяется оптимизации геометрии и размеров фильтров, что позволяет максимизировать площадь фильтрации в ограниченных условиях. Дополнительно, углубленные исследования химических и физических взаимодействий между керамическими материалами и загрязненной водой способствуют более точному определению фильтрационных показателей и оптимизации процессов удаления нефтепродуктов из водных растворов. Эти аспекты подчеркивают актуальность данного направления для разработки эффективных технологий очистки воды [1-2].

Целью данного исследования является разработка технологических этапов получения керамических композиционных матриц на основе оксида магния с добавлением наночастиц оксидов металлов для оценки их сорбционных свойств в отношении нефтепродуктов.

В ходе исследования были успешно синтезированы таблетки диаметром 12,5 мм и толщиной 5 мм с возможностью варьирования толщины в диапазоне от 3 до 10 мм. Формирование коллоида на основе оксида магния осуществлялось путем диспергирования 1 моля оксида магния в 440 мл дистиллированной воды. В полученный коллоид вводились добавки в виде водорастворимых солей, в частности, нитрата иттрия, что позволило создать гели с заданными свойствами.

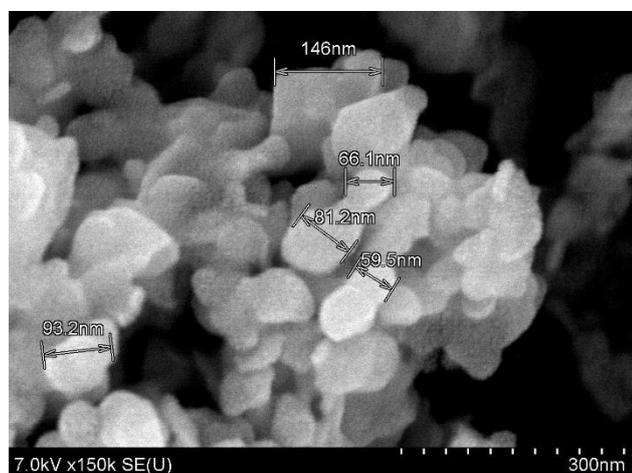
Гелирование происходило в открытых пластиковых формах, что обеспечивало равномерное распределение компонентов. Процесс сушки в вентилируемом термошкафу при температуре 80 °С способствовал удалению влаги, а последующая термообработка при 700 °С обеспечила формирование стабильных ксерогельных заготовок. Эти заготовки затем размалывались до состояния высокодисперсных микропорошков, что является критически важным этапом для обеспечения однородности и улучшения сорбционных свойств конечных образцов.

При прессовании микропорошков были получены образцы в виде таблеток, которые затем подвергались исследованию на сорбционные свойства в отношении нефтепродуктов. Методика оценки сорбционных характеристик, использованная в работе, позволила объективно оценить эффективность синтезированных материалов.

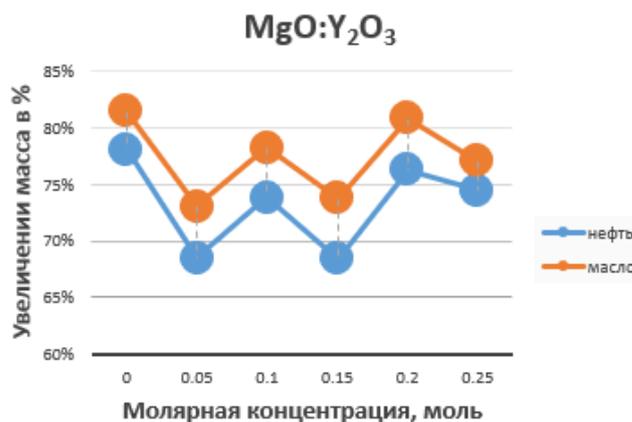
С использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены изменения внутренней структуры и морфология поверхности синтезированных ксерогельных заготовок (см. рисунок 1а). Обнаружено, что оксид иттрия модифицирует внутреннюю структуру ксерогеля, образуя непрерывное "покрытие" на поверхности глобул MgO. Этот наблюдаемый эффект,

вероятно, обусловлен высокой концентрацией нитрата иттрия, вводимого в исходный MgO-коллоид в соотношении атомов Mg:Y = 1:0,05, 1:0,10, 1:0,15 и т.д., а также высокой сорбционной способностью самой ксерогельной матрицы [2-3].

Анализ СЭМ-изображения, представленного на рисунке 1а, показывает, что структура ксерогеля состоит из агломератов оксида иттрия внутри матрицы оксида магния, размеры которых варьируются от 59 нм до 146 нм. Первичные частицы имеют размер около 6 нм, что указывает на высокую степень дисперсии и потенциальную эффективность этих материалов в сорбционных процессах.



а



б

Рис. 1. а – СЭМ-изображение микропорошка ксерогеля сформированного на основе золя из водной дисперсии MgO. Ксерогель обработан на воздухе при T=700 °C в течение 1 ч, содержащего нитрат иттрия 0,05 моль на 1 моль золя, б – Изменения массы таблеток состава MgO:Y₂O₃ в зависимости от впитывающей способности нефтяных материалов (сырое нефтью и машинное масло)

На рисунке 1б представлены данные о изменении массы таблеток, подготовленных с различными концентрациями, в зависимости от их способности к поглощению нефтепродуктов, таких как сырая нефть и машинное масло. Образцы находились в контакте с сырой нефтью и машинным маслом в течение 24 часов.

На основании полученных результатов можно заключить, что образцы с низкой концентрацией легируемых наночастиц металлов демонстрируют более высокую способность к абсорбции по сравнению с образцами с повышенной концентрацией. Высокая концентрация легирующих веществ повышает прочность таблеток, что затрудняет их абсорбционные свойства. Кроме того, высокая температура термообработки таблеток также негативно сказывается на процессе абсорбции.

В данном исследовании рассматривается возможность применения высокодисперсных микропорошков для точной дозировки вводимых веществ. Эффективные сорбционные характеристики получаемых ксерогелей позволяют рекомендовать их в качестве активных материалов для разработки сорбентов для нефтепродуктов, включая механизмы сорбции.

1. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. и др. Композиционные материалы на основе оксида магния для сорбции нефтепродуктов, полученные золь-гель методом // Вестник Гомельского государственного технического университета имени П. О. Сухого: научно-практический журнал. – 2023. – № 3. – С. 28-35.

2. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. и др. Мишени SiO₂: CuO (Cu⁰) для нанесения тонких пленок ионно-лучевым распылением, полученные золь-гель методом // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 3. – С. 348–355.

3. Аль-Камали, М.Ф.С.Х. и др. Мишени (MgO: CoO И ZnO: CoO), получаемые золь-гель методом для вакуумного напыления //X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов»: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 25 – 28 сентября 2023 г. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023. – с. 142-144.

Авторский указатель

L

Liangyue Cheng..... 29

A

Абрамова М.В. 135
 Авдеев В.В. 57
 Агапова А.В. 231
 Ага-Тагиева С.Э. 30
 Акимова Е.Б. 31
 Аксенов С.М. 206, 232, 238
 Аксентьева Е.Г. 158
 Александрова С.А. 155
 Алексеев А.А. 85, 114
 Алексеев Е.А. 32, 173
 Алексеев М.К. 259
 Алексеева М.А. 218
 Алексеевко А.А. 102, 117
 Аликина Ю.А. 120
 Аль-Камали М.Ф.С.Х. 174, 268
 Альмяшев В.И. 105
 Аль-хадж Аюб А.М.М. 160
 Амиров А.А. 76
 Анаников В.П. 79
 Андреева О.М. 33
 Антонов И.Н. 133
 Антропова Т.В. 131
 Анфимова И.Н. 222
 Апарнев А.И. 95
 Ардабьевская С.Н. 245
 Арсенов П.В. 191
 Артемьева В.А. 175
 Арчелков В.Б. 224
 Ахундзянова А.О. 34, 186

B

Бабкина А.Н. 226
 Бадамшина Э.Р. 42, 66
 Бадулина А.О. 41
 Байкина А.С. 232
 Баканов К.К. 245
 Бакиров А.В. 245
 Балабанов С.В. 253
 Балабанова Е.А. 35
 Банару А.М. 232
 Барабанова Е.В. 116
 Баранникова С.А. 250
 Баранчиков А.Е. 74, 80
 Баршенин А.К. 211
 Батыгов С.Х. 160
 Бебякина А.П. 37
 Безлепкина К.А. 245
 Беклемышев В.Е. 247
 Беленов С.В. 104
 Белоусов Ю.А. 204
 Беляев Г.Е. 135
 Беляева К.А. 38
 Бербекова Е.И. 39
 Бервицкая О.С. 39, 182
 Беспрозванных Н.В. 169

Бикбаева Г.И. 67
 Бирюков Я.П. 237
 Благин Р.Д. 211
 Бобро М.С. 39
 Богданов А.И. 142
 Богданов С.П. 70
 Бойко А.А. 268
 Большаков В.О. 121
 Большаков О.И. 154
 Борисов А.С. 232
 Борисов Е.В. 108
 Ботнаръ А.А. 132
 Бочагина Е.В. 227
 Бочкова О.Д. 37
 Бразовская Е.Ю. 33, 38, 85
 Бредихин С.И. 127, 218
 Бубнова Р.С. 237, 239
 Бузин А.И. 245
 Бузыкин А.Г. 144
 Бутузов А.В. 245, 266
 Бухараев А.А. 182
 Быстревский И.Д. 40

B

Вайнер Ю.Г. 160
 Вайтиева Ю.А. 232
 Василевская А.Э. 176
 Васильев В.А. 197
 Васильев Г.В. 240
 Васильева А.А. 108
 Васильева Д.Н. 41
 Ведерников А.А. 234
 Ведищева Н.М. 17
 Величко А.М. 135
 Вепрева А.И. 130, 213, 215
 Верхшанский Я.Ю. 262
 Веселова В.О. 156
 Вечкутова А.В. 42
 Вибе Д.В. 248
 Визгалов В.А. 49, 87
 Возняковский А.А. 43, 69, 264
 Возняковский А.П. 43, 69
 Волков М.П. 54
 Волкова О.О. 44
 Волкова С.И. 45
 Воловичева Н.А. 50, 85
 Воробьев Д.В. 154
 Восмерилов С.В. 125
 Вошиков В.И. 192
 Врублевский И.А. 202

Г

Гаврилова А.А. 104
 Гавричев К.С. 47
 Гагарин П.Г. 47, 180
 Газизулин А.Ф. 121
 Гайфуллина Д.Р. 43
 Гареев Д.В. 177
 Гатина Э.Н. 48, 169
 Гаянов Р.И. 49
 Гирсова М.А. 131

Глазкова Д.А.	179
Глебова И.Б.	188
Гнедов А.А.	198
Голубева Н.К.	153, 175
Голубева О.Ю.	114
Гомоля Б.В.	50
Гомонова А.А.	50
Горбунова А.С.	52
Гордеев Е.Г.	79
Горобцов Ф.Ю.	189, 191
Грахов Д.А.	179
Гребенева Т.Е.	53
Григорьев А.В.	236
Григорьев М.С.	198
Григорьева А.А.	60
Григорьева Т.Ф.	125
Гришук А.А.	42, 66
Гуськов А.В.	47, 180
Гуськов В.Н.	47

Д

Даниленко Д.М.	121
Данилова М.В.	234
Дармаев М.В.	221
Девяткина Е.Т.	125
Дейнеко Д.В.	88
Дель Карпио Роча А.	187
Деменева Н.В.	127
Демина С.В.	237
Денисов Д.В.	54
Денисова Л.Т.	240
Дерез Н.К.	56
Деримедведь Д.К.	249
Деркачева Е.С.	143, 145, 158
Дзибло У.Д.	57
Дивицкая Д.А.	57
Дмитриев Д.Н.	232
Добош А.Ю.	213
Довженко А.П.	197
Долгин А.С.	70
Дорогов Д.А.	198
Дринберг А.С.	179, 181, 190
Дроздов Ф.В.	245
Дроздова И.А.	222
Дубовцев Д.Ю.	130, 213, 215
Дунаев В.М.	181
Дыбин Н.А.	216

Е

Евдокимова Е.Н.	59, 153, 175
Егоров Е.Н.	60, 61
Егоров С.С.	62, 64
Егорова К.А.	65
Ермакова Л.В.	260
Ермина А.А.	121
Ершов А.А.	42, 66
Ершов Д.С.	143, 145
Ершова В.С.	49

Ж

Жарков М.Н.	160
Жарова Ю.А.	121
Жигачев А.О.	218

З

Задоя А.И.	232
Заиров Р.Р.	197
Зайчук Т.В.	259
Замятин О.А.	219, 224, 225
Зарипов В.И.	33
Захаров А.П.	67, 167
Зверева И.А.	247, 258
Зверькова И.И.	218
Зиганшин М.А.	182
Зиганшина С.А.	182
Золотарев А.А.	18
Зырянова К.С.	226

И

Иванов А.В.	45, 57
Иванов В.К.	74, 80
Иванов С.А.	232
Иванова А.Г.	188
Ильина Ю.А.	61
Исхакова Л.Д.	160
Исхакова П.В.	250
Ичетовкин З.Н.	182
Ичетовкина В.А.	39, 182
Ишков А.Д.	252

К

Кавеев А.К.	32, 173
Калашникова Е.И.	43, 69
Калинина М.В.	96, 152
Калугина Е.В.	152
Камалетдинова А.А.	182
Канева М.В.	184
Карцев Д.Д.	132, 144
Каскевич К.И.	129
Кецко А.И.	176
Кидалов С.В.	69
Киреев В.Е.	206, 232, 238
Кладько Д.В.	30, 98
Клинков В.А.	211, 224, 248
Клокова К.С.	245
Ковалев И.А.	126
Ковалева С.А.	125
Коваленко А.С.	183
Коваль А.Р.	70
Ковальчук Н.А.	71
Когтенкова О.А.	127
Кожокаръ Е.Л.	102
Козлова Т.О.	41
Козодаев Д.А.	132
Колесина Д.Е.	73
Колмакова А.А.	74
Коломиец Т.Ю.	76
Колосова О.Ю.	129
Кольцов Н.И.	60, 61
Колюшенков М.А.	76
Комарова Е.Г.	31
Комлев А.Е.	185
Кондрашкин С.В.	198
Кондрашова К.С.	78
Конон М.Ю.	220
Константинова Е.А.	164
Копицын Д.С.	162

Ненова А.В.	64
Неруш С.В.	266
Неупокоев А.И.	258
Неустроев И.Д.	185
Нижников А.А.	22
Никитин М.С.	106
Николаев А.М.	183
Нифантьев И.Э.	81
Новиков А.А.	162
Новиков И.С.	150
Новиков С.В.	90
Новиков С.С.	107
Носов З.К.	219, 224, 225
Нурлыбаева А.	108

О

Обертюк М.И.	109
Оболкина Т.О.	149
Овезов М.К.	202
Огаркова И.В.	111
Олендер Л.А.	238
Омаров Ш.О.	112
Опарина Д.В.	182
Орлов В.И.	127
Орлов К.В.	114
Орловская Е.О.	160
Орловский Ю.В.	146, 160
Оруджев Ф.Ф.	247
Осипов А.В.	71
Осипов Д.А.	252
Осмнина А.А.	114
Оспельников Н.М.	116

П

Павлец А.С.	102
Павлова А.А.	34, 186
Панкова Ю.А.	117
Панфилова К.А.	118
Паперж К.О.	117
Парих К.А.	120
Пенькова А.В.	203
Петкова А.П.	161
Петрова Д.А.	139
Печенкина Е.Н.	39
Пивкина А.Н.	255
Поволоцкий А.В.	187, 237
Подвальная Ю.В.	42, 66
Подзорова М.В.	121
Подложнюк Н.Д.	43
Полетаев К.А.	188
Польских Д.А.	141
Полякова В.В.	227
Пономарева А.А.	176
Попов А.В.	146
Пригода К.В.	121
Пронькин Д.К.	255
Проценко М.Р.	41
Прочухан Д.К.	122
Прудников П.В.	109
Пряхин Е.И.	177
Пузырьков А.А.	203
Пушкин Д.В.	22, 198

Р

Разумова Я.Е.	124
Ракунов П.А.	65
Ридель Н.С.	125
Рогова А.Н.	126
Родионова С.Д.	127
Румянцева М.Н.	164
Рунцо А.И.	129
Рюмин Е.Е.	256
Рябко А.А.	202

С

Сагун А.И.	256
Садков Д.Ю.	129
Садьков Р.Т.	200
Саетова Н.С.	130, 213, 215, 218
Самадов А.Р.	258
Саратовский А.С.	131
Сатина М.М.	132
Светогоров К.И.	266
Северенков И.А.	259
Седегова Т.Ю.	224
Селищев Д.С.	141
Селютин А.А.	62, 203
Семенча А.В.	211, 248
Семешкина Д.Д.	204
Семина А.В.	245
Сергеев А.М.	260
Сережкин В.Н.	22
Серкова Е.А.	245, 266
Серов Д.А.	133
Сигаев В.Н.	24
Сидельников Д.	135
Сидоренко А.Ю.	38
Сизов Г.С.	239
Сийдра О.И.	232, 238
Силаев Г.О.	160
Силуков О.И.	107
Симоненко Е.П.	189, 191
Симоненко Н.П.	189, 191
Симоненко Т.Л.	189, 191
Симонова М.А.	129
Синельщикова О.Ю.	158, 169
Скопин П.И.	160
Скорб Е.В.	44, 132
Скрипникова Н.К.	148
Скурихина Д.Д.	137
Сладкопевцев Б.В.	140
Смирнов А.А.	144
Смирнов Е.А.	34, 44, 132, 179, 186
Смирнов И.В.	50
Смирнова Е.А.	139
Смирнова Т.А.	56
Соболев В.И.	52
Соколов А.М.	106
Соколов Г.С.	192
Соколов И.А.	187, 213, 227
Соколов П.С.	260
Соколова М.Д.	240
Солдатов А.А.	262
Солдатова Д.А.	187
Солнцев К.А.	126
Соловьева А.А.	102, 140
Соловьева М.И.	141

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Соломатов И.А.	189
Софич Д.О.	142
Спиридонов Ю.А.	259
Спирина Е.М.	143
Стародубцева К.В.	144
Старостина И.А.	82
Столярова В.Л.	100
Строева А.Ю.	39, 182
Судаленко Я.И.	185
Султанов А.А.	234
Сумский А.В.	190
Суханов М.В.	211

Т

Табаров А.Т.	121
Тавторкин А.Н.	81
Тангардини К.	150
Тарасов А.Е.	42, 66, 111
Тарасов И.А.	50
Тарасова Н.М.	154
Тарутина Л.Р.	82
Темиргалиев А.И.	262
Терентьева К.М.	145
Тимофеев К.Л.	103
Тимофеева Е.Э.	146
Тимчук А.В.	105
Титова С.И.	264
Титова С.П.	205
Ткачев Д.А.	262
Толстобров И.В.	130
Томина Е.В.	140
Топалова Я.Р.	191
Трубицын М.А.	50, 85
Трэйси Ш.Т.	57
Тупикина Е.Ю.	62
Турченко М.В.	245, 266
Тучковский А.К.	202
Тюрнина З.Г.	35
Тюрнина Н.Г.	35

У

Уваров О.В.	160
Уголков В.Л.	48
Улмасов А.Б.	148
Усов Д.А.	267
Уткин Д.А.	149
Ушаков А.А.	94

Ф

Фадеева Н.В.	111
Фазлиев Т.Р.	141
Фазылбекова Д.Э.	150
Фальчевская А.Ф.	254
Фараонов Н.В.	152
Фарзиев Т.В.	216
Федорова А.В.	64, 100, 101, 118, 122
Федотова И.Г.	224, 225
Фенько М.А.	152
Филатов С.К.	237, 239
Филатова Д.Г.	164
Филиппов А.П.	129
Филиппова Т.С.	254
Фирсова В.А.	232

Фисенко Н.А.	189
Фомина Е.Д.	92
Фоминых Н.А.	73
Фомичев С.В.	39
Фролова А.А.	153

Х

Хабибулова В.А.	133
Хайруллина Е.М.	167
Халимонюк Т.В.	38
Хамидулин Я.А.	192
Ханин Д.А.	245
Ханов М.Е.	154
Харисова Р.Д.	226
Харламова Т.С.	103
Хасанов К.А.	206
Хвостова Е.Д.	155
Хвощевская Д.А.	156
Хованский А.О.	23
Худякова Е.С.	140
Хуторская И.А.	160

Ц

Цыганкова Д.И.	158
Цыганова Т.А.	222
Цымбалюк А.А.	185

Ч

Чайникова А.С.	266
Чаркин Д.О.	198, 206, 232, 238
Чвалун С.Н.	245
Чеврычкина А.А.	193
Чепурная И.А.	139
Чернобай Р.А.	160
Чернышева М.В.	73
Чернышова О.В.	97
Чернявский А.С.	126
Чикишев С.А.	182

Ш

Шабалдин А.А.	90
Шаблинский А.П.	237
Шайдулин А.Т.	160
Шарафутдинова Г.Р.	161
Шаренкова Н.В.	54
Шахбазова Х.Я.	162
Шахгильдян Г.Ю.	24
Шахов Ф.М.	54
Шейченко Е.Д.	163
Шендрик Р.Ю.	142
Шерстобитов А.В.	164
Шеховцов В.В.	148
Шилова О.А.	183, 188, 192
Широкова Е.С.	130
Шишова В.А.	165
Шмалько А.В.	67, 167
Шугуров С.М.	236
Шуляк В.А.	168

Щ

Щербань М.Г.	234
--------------	-----

Э	Южно В.А..... 143
Эльшербин С.М.Э..... 268	
Эшмаков Р.С. 164	
Ю	Я
Юдина А.В. 42	Якиманский А.В..... 129
Юсиф А.Т. 169	Якобсон Д.Э..... 160
	Яковлева А.Д. 43
	Япрынцев А.Д. 163
	Ярошенко И.С. 227

Сборник тезисов докладов
Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием
«Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение»
YOUNG ISC 2024

Оригинал-макет подготовлен
НИЦ КИ – ПИЯФ – ИХС
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
Компьютерная верстка: Федоренко Н.Ю., Коваленко А.С.

Подписано в печать г.
Формат . Бумага . Печать цифровая.
Усл. печ. л. . Тираж экз.
Заказ № .

Отпечатано с готового оригинал-макета заказчика
в ООО «Издательство “Лема”»
199004, Россия, Санкт-Петербург, 1-я линия В.О., д.28
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lemma@mail.ru
<http://www.lemaprint.ru>

